

# Chemische Speicherung und Transformation thermischer Energie mit Calciumchlorid und Wasserdampf

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der  
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde einer  
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Margarethe Molenda  
aus  
Hindenburg/Zabrze

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. André Thess

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Karlheinz Schaber

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 2015

Institut für Energiespeicherung der Universität Stuttgart  
2015



Für meine Eltern



# Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart. Den Hauptbericht übernahm Prof. Thess, dem ich auch für die persönliche Unterstützung danke. Dem Mitberichter Prof. Schaber gilt mein herzlicher Dank, denn sein thermodynamisches Verständnis hat mich schon seit Studienzeiten geprägt. Prof. Müller-Steinhagen danke ich ebenfalls für die Unterstützung. Mein Dank gilt auch der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw), die mich in dieser Arbeit sowohl ideell als auch finanziell förderte.

Dr. Rainer Tamme und Dr. Antje Wörner danke ich für die vielen inhaltlichen Diskussionen und wertvollen Anregungen. Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Marc Linder, der durch den Spaß an wissenschaftlicher Auseinandersetzung, Kreativität, sehr viel Geduld und persönliches Engagement sowie durch wertvolle Ratschläge die Arbeit maßgeblich prägte.

Dr. Inga Bürger, Dr. Franziska Schaube und Dr. Christian Roßkopf danke ich für die vielfältigen Anregungen und Ratschläge. Christian Brack, Andreas Kohzer und Martin Bouché danke ich für die Unterstützung beim technischen Aufbau und die gute Zusammenarbeit am Teststand. Für ihr großes Engagement danke ich den ehemaligen Studenten Jana Stengler, Henning Jockenhöfer und Richard Günsch. Auch den weiteren Kollegen in der Abteilung Thermische Prozesstechnik danke ich für die vielen Anregungen, Diskussionen und das überaus gute Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt Jan Richter, der mich auf seine sachliche und strukturierte Art immer unterstützt.

Stuttgart, April 2015

Margarethe Molenda



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Thermische Energiespeicherung . . . . .	5
2.1.1	Definitionen . . . . .	5
2.1.2	Sensible Energiespeicher . . . . .	7
2.1.3	Latente Energiespeicher . . . . .	7
2.1.4	Thermochemische Energiespeicher . . . . .	8
2.1.5	Vergleich der Technologien . . . . .	10
2.2	Energietransformation . . . . .	12
2.2.1	Definitionen . . . . .	12
2.2.2	Multivariate Systeme . . . . .	15
2.2.3	Monovariante Systeme . . . . .	16
2.2.4	Vergleich der Technologien . . . . .	17
2.3	Gas-Feststoff-Reaktionen . . . . .	19
2.3.1	Definitionen . . . . .	19
2.3.2	Thermodynamik . . . . .	20
2.3.3	Reaktionskinetik . . . . .	21
2.3.4	Salzhydrate . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>25</b>
3.1	Analyseverfahren . . . . .	26
3.1.1	Thermoanalyse . . . . .	26
3.1.2	Verfahren zur Bestimmung der Schüttungseigenschaften .	30
3.2	Beschreibung des Teststands . . . . .	31
3.2.1	Reaktor . . . . .	32

3.2.2	Gasversorgung . . . . .	34
3.2.3	Messtechnik . . . . .	34
3.2.4	Allgemeines zur Versuchsdurchführung . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Auswahl geeigneter Reaktionssysteme</b>	<b>37</b>
4.1	Auswahlkriterien . . . . .	37
4.2	Literaturrecherche und theoretische Untersuchungen . . . . .	38
4.3	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	43
4.3.1	Versuchsdurchführung . . . . .	43
4.3.2	Magnesiumsulfat . . . . .	44
4.3.3	Calciumsulfat . . . . .	45
4.3.4	Kupfersulfat . . . . .	45
4.3.5	Natriumsulfid . . . . .	47
4.3.6	Magnesiumchlorid . . . . .	47
4.3.7	Calciumchlorid . . . . .	49
4.4	Folgerungen . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Charakterisierung des Reaktionssystems <math>\text{CaCl}_2</math> / <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>53</b>
5.1	Stand des Wissens . . . . .	54
5.1.1	Herstellung . . . . .	54
5.1.2	Eigenschaften und Anwendungen . . . . .	54
5.2	Analyse der Reversibilität und Thermodynamik der Reaktion . .	57
5.2.1	Versuchsdurchführung . . . . .	57
5.2.2	Reversibilität . . . . .	58
5.2.3	Thermodynamische Reaktionsbeschreibung . . . . .	60
5.2.4	Zyklenbeständigkeit . . . . .	65
5.3	Analyse der Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	68
5.3.1	Vergleich der verwendeten Materialien . . . . .	68
5.3.2	Modellbildung . . . . .	69
5.3.3	Dehydratation . . . . .	70
5.3.4	Hydratation . . . . .	77
5.4	Analyse der thermophysikalischen Größen . . . . .	84
5.4.1	Reaktionsenthalpie . . . . .	84
5.4.2	Wärmeleitfähigkeit der Schüttung . . . . .	85



---

<b>6</b>	<b>Modellierung des Reaktionsbetts</b>	<b>87</b>
6.1	Beschreibung des Modells . . . . .	87
6.1.1	Annahmen . . . . .	88
6.2	Erhaltungsgleichungen . . . . .	89
6.2.1	Stofferrhaltung . . . . .	89
6.2.2	Impulserhaltung . . . . .	90
6.2.3	Energieerhaltung . . . . .	90
6.2.4	Anfangs- und Randbedingungen . . . . .	90
6.3	Modellparameter . . . . .	91
6.3.1	Thermische und physikalische Eigenschaften . . . . .	91
6.3.2	Chemische Reaktion . . . . .	94
6.4	Sensitivitätsanalyse . . . . .	95
6.4.1	Einfluss der thermischen Parameter . . . . .	96
6.4.2	Einfluss der Permeabilität . . . . .	100
6.4.3	Folgerungen . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der Reaktionsbettuntersuchungen</b>	<b>105</b>
7.1	Versuchsdurchführung . . . . .	106
7.2	Thermische Beladung des Speichers . . . . .	107
7.3	Thermische Entladung des Speichers . . . . .	111
7.4	Thermische Leistung des Speichers . . . . .	114
7.5	Veränderungen im Reaktionsbett . . . . .	118
7.6	Folgerungen . . . . .	119
7.7	Energetische und exergetische Bewertung des Reaktionssystems	121
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>125</b>
<b>A</b>	<b>Zu den Materialuntersuchungen</b>	<b>131</b>
A.1	Verwendete Materialien . . . . .	131
A.2	Thermoanalyse . . . . .	132
A.3	Röntgenbeugungsmessung . . . . .	133
A.4	Reaktionsenthalpie . . . . .	135
A.5	Fehlerrechnung . . . . .	135
A.5.1	Wasserdampfpartialdruck und Reaktionsumsatz . . . . .	135
A.5.2	Wärmeleitfähigkeit . . . . .	136

A.6	Partikelgrößenverteilungen . . . . .	137
A.7	Onset-Temperaturen . . . . .	138
A.8	Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	139
A.8.1	Parametrierung der Dehydratationsreaktion . . . . .	140
A.8.2	Parametrierung der Hydratationsreaktion . . . . .	142
<b>B</b>	<b>Zum Laborteststand</b>	<b>143</b>
B.1	Messunsicherheiten . . . . .	143
B.1.1	Temperaturmessung . . . . .	143
B.1.2	Druckmessung . . . . .	143
B.1.3	Füllstandsmessung . . . . .	144
B.1.4	Massenstrommessung . . . . .	144
B.2	Fehlerrechnung . . . . .	144
B.2.1	Umsatz . . . . .	144
B.2.2	Leistung . . . . .	145
<b>C</b>	<b>Zu den Modellparametern</b>	<b>147</b>
C.1	Wärmekapazität des Speichermaterials . . . . .	147
C.2	Effektive Wärmeleitfähigkeit . . . . .	148
C.3	Wärmeübergangskoeffizient . . . . .	149

# Nomenklatur

## Lateinische Buchstaben

$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$A_0$	Prä-exponentieller Faktor	$1/\text{s}$
$a$	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2/\text{s}$
$a_k$	Aktivität einer Komponente $k$	—
$B$	Parameter	—
$C$	Parameter	—
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J}/\text{kg K}$
$d$	Durchmesser	$\text{m}$
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$\Delta_{\text{V}}H$	Verdampfungsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$\Delta_{\text{R}}G$	Freie Reaktionsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$\Delta_{\text{R}}S$	Reaktionsentropie	$\text{J}/\text{mol K}$
$E_{\text{a}}$	Aktivierungsenergie	$\text{J}/\text{mol}$
$f(X)$	Mechanismusterm	—
$H_{\text{f}}^{\ominus}$	Standardbildungsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$\overline{H}$	Massenspezifische Enthalpie, Speicherdichte	$\text{J}/\text{kg}$
$h(p, p_{\text{eq}})$	Druckterm	—
$h$	Hydratstufe	—
$K$	Permeabilität	$\text{m}^2$
$k$	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$
$K_{\text{eq}}$	Gleichgewichtskonstante	—
$k(T)$	Arrheniusterm	$1/\text{s}$
$L$	Länge	$\text{m}$
$l_{\text{c}}$	Charakteristische Länge	$\text{m}$

$M$	Masse	kg
$m$	Exponent des Druckterms	—
$\overline{M}$	Molmasse	g/mol
$\dot{M}$	Massenstrom	kg/s
$n$	Ordnung der Reaktion, Parameter in Mechanismusterm	—
$N_F$	Zahl der Freiheitsgrade	—
$N_K$	Zahl der Komponenten	—
$N_P$	Zahl der Phasen	—
$N_R$	Zahl der unabhängigen Reaktionen	—
$\vec{n}$	Normalenvektor der Länge 1	—
$p$	Druck	Pa
$p_i$	Partialdruck eines Gases $i$	Pa
$p^+$	Referenzdruck	Pa
$q$	Quellterm	
$Q_i$	Volumenanteil	—
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$R$	Rohrradius	m
$r$	Radius, radiale Achse zylindrischer Koordinaten	m
$s$	Strecke, Wandstärke	m
$T$	Thermodynamische Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$T_{\text{ab}}$	Temperaturniveau des Abwärmestroms	K
$T_{\text{Antrieb}}$	Temperaturniveau der Antriebsenergie	K
$T_{\text{nutz}}$	Temperaturniveau des Nutzwärmestroms	K
$T_u$	Umgebungstemperatur	K
$T_V$	Temperaturniveau der Verdampfung	K
$\vec{v}$	Geschwindigkeitsvektor	m/s
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$X$	Umsatz	—
$\bar{y}$	Molanteil	—

**Griechische Buchstaben**

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/m <sup>2</sup> K
$\Delta$	Differenz	

---

$\epsilon$	Hohlraumanteil	—
$\eta$	Dynamische Viskosität	Pa s
$\eta_{\text{en}}$	Energetischer Wirkungsgrad	—
$\eta_{\text{ex}}$	Exergetischer Wirkungsgrad	—
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/m K
$\nu$	Kinematische Viskosität	mm <sup>2</sup> /s
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	—
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_{\text{en}}$	Energetische Speicherdichte	kWh/m <sup>3</sup>
$\vartheta$	Temperatur	°C
$\theta$	Braggwinkel	°

### Indizes

0	Reinstoffgröße, Startwert
50	Bei 50 %
Anhyd	Anhydrat
Dihyd	Dihydrat
eff	effektiv
eq	Gleichgewicht
F	Füllstand
ges	gesamt
g	gasförmig
$i$	Laufvariable, Platzhalter für Komponente
$j$	Laufvariable
$k$	Platzhalter für Komponente
lin	Aus linearer Approximation
Lit	Literaturwert
l	flüssig
max	Maximum
min	Minimum
m	gemittelt
M	Masse
$\ominus$	Standardbedingungen
$p$	Druck

PW	Phasenwechsel
R	Reaktion, Reaktor
soll	angestrebter Wert
s	fest, Feststoff
$T$	Temperatur
th	thermisch
WTF	Wärmeträgerfluid
w	Wand

### Dimensionslose Kennzahlen

Nusseltzahl  $Nu = \alpha \cdot l_c / \lambda$

Prandtlzahl  $Pr = \nu \cdot \rho \cdot c_p / \lambda$

Reynoldszahl  $Re = \vec{v} \cdot l_c / \nu$

### Konstanten

R	Universelle Gaskonstante	8.3145	J/mol K
---	--------------------------	--------	---------

### Abkürzungen

COP	Coefficient of Performance
DI-III	1., 2., 3. Teilreaktion der Dehydratation
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
FEM	Fenite Elemente Methode
G-S	Gas-Feststoff
HI-III	1., 2., 3. Teilreaktion der Hydratation
LFA	Laser Flash Analyse
PCM	Phase Change Material, Phasenwechselmaterial
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WTF	Wärmeträgerfluid

## Zusammenfassung

Die Reintegration und Nutzung industrieller Abwärme weist ein hohes Potential zur Einsparung von Primärenergieträgern und damit zur Reduktion von Kohlendioxidemissionen auf. Allerdings wird die Weiterverwertung durch die fluktuierende Verfügbarkeit und das unzureichende Temperaturniveau der Abwärme erschwert. Thermochemische Energiespeicher auf Basis von Gas-Feststoff-Reaktionen bieten nicht nur die Möglichkeit zur Speicherung thermischer Energie mit hoher energetischer Speicherdichte, sondern sie ermöglichen gleichzeitig auch ein Anheben des Temperaturniveaus durch Wärmetransformation.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Gas-Feststoff-Reaktion für die chemische Speicherung und Transformation thermischer Energie zwischen 100 °C und 200 °C identifiziert, charakterisiert, modelliert und im Labormaßstab demonstriert. Ausgehend von einer Literaturrecherche wurden zunächst sechs Salzhydrate ausgewählt und experimentell untersucht. Dabei stellte sich Calciumchlorid als geeignetes Referenzmaterial für weitergehende Analysen heraus. Ausgehend von einer detaillierten Untersuchung der Thermodynamik und Kinetik der Reaktion mit Wasserdampf sowie der thermophysikalischen Größen des Materials, wurde ein FEM-Modell entwickelt. Damit wurden entscheidende Grundlagen für die Analyse und das Modellverständnis von Hydraten geschaffen. In einer Sensitivitätsanalyse wurden die Permeabilität der Feststoffschüttung sowie deren Wärmeleitfähigkeit als einflussreichste Parameter für den Speicherbetrieb identifiziert. Das Modell wurde anhand experimenteller Daten eines Rohrbündelreaktors im Labormaßstab mit einer Kapazität von 550 kJ validiert. Dabei konnte die chemische Speicherung und Transformation thermischer Energie mit einer energetischen Speicherdichte von 216 kWh m<sup>-3</sup> und einer thermischen Aufwertung von 130 °C auf 165 °C erstmals demonstriert werden.

Thermochemische Energiespeicherung, Wärmetransformation, Gas-Feststoff-Reaktion, Salzhydrat, Calciumchlorid





# Abstract

The utilization and reintegration of process waste heat exhibits a high potential to save primary energy and thus to decrease carbon dioxide emissions. However, the utilization is limited by the fluctuating availability and the insufficient temperature level of waste heat. Thermochemical energy storage using gas-solid-reactions enable both storage of thermal energy with a high energy density and its thermal upgrade via heat transformation within one single process.

Therefore, in this thesis a gas-solid-reaction for chemical storage and transformation of thermal energy within 100 °C and 200 °C has been identified, characterized, modeled and demonstrated on laboratory scale. Based on a literature review, six salt hydrates were selected for this application and investigated experimentally. Calcium chloride has been identified as a suitable reference material for further analysis. Based on a detailed study of the thermodynamics and kinetics of the reaction with water vapor, as well as the thermophysical properties of the material, a FEM-model has been developed. Hereby, essential fundamentals were built considering the analysis and modeling of hydrates. A sensitivity analysis revealed that the permeability and the thermal conductivity of the reaction bed have the biggest influence on the performance of the storage. The model has been validated by experimental data from a lab-scale tube bundle reactor with a capacity of 550 kJ. Hereby, chemical storage and transformation of thermal energy has been demonstrated for the first time exhibiting an energy density of 216 kWh m<sup>-3</sup> and a thermal upgrade from 130 °C to 165 °C.

thermochemical energy storage, chemical heat pump, heat transformation,  
gas-solid-reaction, salt hydrate, calcium chloride



# Kapitel 1

## Einleitung

„Wärme und Bewegung verwandeln sich ineinander.“ [58]

Mit diesem einfachen und doch folgenreichen Satz beschreibt von Mayer<sup>1</sup> erstmals die Äquivalenz von Wärme und mechanischer Arbeit und drückt damit die essentielle Bedeutung thermischer Energie in jeglichen thermodynamischen Vorgängen aus. In Deutschland werden derzeit mehr als 50 % der Primärenergie thermisch genutzt [88]. Neben Raumwärme und Warmwasser, entfällt dabei ein großer Anteil auf Prozesswärme, die vorwiegend in der chemischen Industrie benötigt wird. Diese ist mit 31 % des Primärenergieverbrauchs der energieintensivste Wirtschaftszweig in Deutschland [88]. Um Primärenergieträger einzusparen und CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren, werden bereits heute Abwärmeströme so gut wie möglich in den Prozess integriert. Dennoch werden in Deutschland schätzungsweise 476 PJ pro Jahr als Abwärme an die Umgebung abgegeben, weil eine Integration in industrielle Prozesse nicht möglich oder nicht wirtschaftlich ist [71]. Eine Nutzung der Abwärme bleibt meist aus zwei Gründen aus:

- Die Abwärme kann zum Zeitpunkt oder am Ort ihrer Bereitstellung nicht genutzt werden, sondern wird erst später oder an einem anderen Ort benötigt.
- Das Temperaturniveau der Abwärme ist zu gering. Studien zur Abwärme aus industriellen Prozessen zeigen, dass in der chemischen Industrie die Menge der thermischen Energie, die an die Umgebung abgegeben wird, mit sinkendem Temperaturniveau steigt [71, 87].

---

<sup>1</sup>Julius Robert von Mayer, deutscher Arzt und Physiker, 1814-1878.

Diese zwei Ursachen für die begrenzte Nutzung von Abwärme erfordern nach dem Stand der Technik zwei verschiedenen Technologien (vgl. Abb. 1.1). Die zeitliche oder örtliche Diskrepanz zwischen Wärmequelle und -senke kann durch einen thermischen Energiespeicher ausgeglichen werden. Dabei wirkt der Speicher wie ein Puffer, der die thermische Energie dann zur Verfügung stellt, wenn sie benötigt wird.

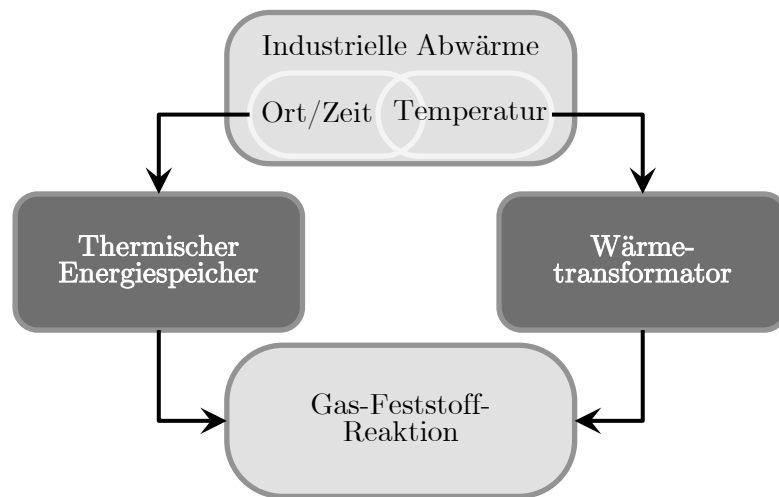


Abbildung 1.1: Nutzung und Aufwertung industrieller Abwärme: Stand der Technik und Lösungsansatz der vorliegenden Arbeit.

Ist das Temperaturniveau für eine weitere Nutzung der thermischen Energie jedoch zu gering, so löst der Speicher allein das Problem nicht. Eine thermische Aufwertung der Abwärme ist notwendig, was einen zusätzlichen Prozess erfordert. Neben der Tatsache, dass diese zweite technische Lösung den apparativen Aufwand für die Wärmeintegration erhöht, fehlen oberhalb von 150 °C geeignete Technologien für die thermische Aufwertung der Abwärme. Kommerzielle Absorptionswärmepumpen können einen Nutzwärmestrom auf diesem Temperaturniveau nicht liefern [87]. Um Abwärme jedoch wieder nutzbar zu machen, muss sie eine ausreichend hohe Temperatur aufweisen, was ab ca. 150 °C gegeben ist [87]. Folglich fehlen wirtschaftliche Technologien, um die große Menge industrieller Abwärme zu reduzieren, thermische Energie insgesamt besser zu nutzen und eine energieeffiziente und ressourcenschonende Produktion zu ermöglichen.

Durch die vorliegende Arbeit soll dieses Problem dadurch gelöst werden, dass die beiden Ansätze der Speicherung und der Transformation thermischer

Energie miteinander verbunden werden. Gleichzeitig sollen Materialien zum Einsatz kommen, die bei der Wärmetransformation höhere Nutztemperaturen bereitstellen. Gas-Feststoff-Reaktionen ermöglichen sowohl die chemische Speicherung thermischer Energie als auch deren Transformation in einem einzigen Prozess. Dabei wird die Reaktionsenthalpie einer reversiblen Reaktion zur Speicherung thermischer Energie mit hoher Speicherdichte genutzt. Die gute Trennbarkeit der Reaktionspartner ermöglicht eine verlustfreie Speicherung, während durch passende Wahl der Prozessparameter die Entladung des Speichers bei einer höheren Temperatur als die Beladung erfolgen kann. Dadurch wird die Abwärme thermisch aufgewertet. In dem für industrielle Abwärme relevanten Temperaturbereich wurden jedoch bisher nur wenige chemische Reaktionssysteme untersucht. Dabei bietet Wasserdampf als gasförmiger Reaktionspartner den Vorteil, dass er bei moderaten Drücken kondensierbar, weder toxisch noch umweltschädlich und in industriellen Prozessen sehr gut verfügbar ist. Deshalb wird in dieser Arbeit eine Wasserdampf-Feststoff-Reaktion zur thermochemischen Energiespeicherung und -transformation im Temperaturbereich von 100 °C bis 200 °C identifiziert, charakterisiert, modelliert und im Labormaßstab demonstriert.

## Aufbau und Methodik

Nach der Einführung der notwendigen Grundlagen in Kapitel 2 werden in Kapitel 3 die experimentellen Analyseverfahren vorgestellt und der Teststand beschrieben. Das weitere methodische Vorgehen der Arbeit ist in Abb. 1.2 dargestellt. In Kapitel 4 erfolgt ausgehend von einer großen Anzahl möglicher Gas-Feststoff-Reaktionen zunächst die Materialauswahl. Der Fokus liegt dabei auf Salzen, die in einer exothermen Reaktion Hydrate bilden. Anhand definierter Kriterien wie bspw. der passenden Temperatur und Reversibilität der Reaktion werden die Materialien verglichen und ein geeignetes Reaktionsmaterial ausgewählt. Dieses wird in Kapitel 5 thermodynamisch, kinetisch und thermophysikalisch charakterisiert. Dazu werden die optimalen Prozessbedingungen sowie die Reaktionsgeschwindigkeit experimentell bestimmt. Für die Be- und Entladung des thermischen Speichers spielen zudem die thermophysikalischen Eigenschaften des Reaktionsmaterials eine große Rolle. Die Reaktionsenthalpie

und Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials sind hierbei ausschlaggebend und schließen die Charakterisierung des Reaktionssystems ab. Diese Materialcharakterisierung dient zur Parametrierung eines FEM-Modells, das das Verständnis der Vorgänge im Reaktionsbett bündelt und deren Beschreibung ermöglicht. Dies wird in Kapitel 6 erläutert. Das erarbeitete Modell wird mithilfe eines Teststands im Labormaßstab validiert. Dabei wird die Funktion des thermochemischen Energiespeichers und -transformators experimentell nachgewiesen. Kapitel 7 fasst die Mess- und Simulationsergebnisse zusammen.

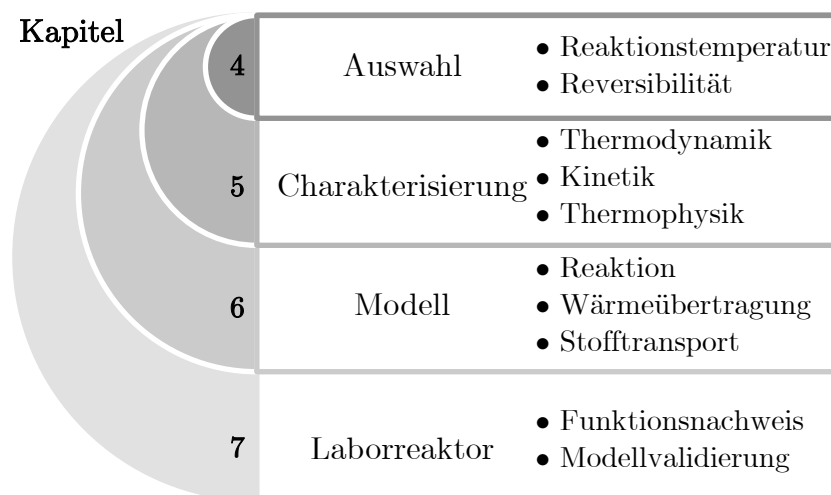


Abbildung 1.2: Methodik der Arbeit.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Thermische Energiespeicher und Energietransformatoren sind technische Lösungen für die in der Einleitung erläuterte Problemstellung der industriellen Abwärmenutzung. In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu diesen zwei Technologiegruppen zusammengefasst. Dabei wird auf den Stand der Technik in Hinblick auf die Wissenschaft und technische Praxis eingegangen. Am Ende jedes Unterkapitels erfolgt ein Vergleich aktuell verfügbarer Technologien.

Der sich daraus als vorteilhaft ergebende Prozess der Gas-Feststoff-Reaktion wird in dieser Arbeit näher untersucht. Deshalb schließen die thermodynamischen und kinetischen Grundlagen von Gas-Feststoff-Reaktionen das Grundlagenkapitel ab.

### 2.1 Thermische Energiespeicherung

#### 2.1.1 Definitionen

Die Energie eines Systems setzt sich aus dessen mechanischer und innerer Energie zusammen.

$$E = E_{\text{mech}} + U \quad (2.1)$$

Hierbei ist die mechanische Energie  $E_{\text{mech}}$  abhängig von der Geschwindigkeit und der geodätischen Höhe des Systems und beinhaltet damit die kinetische und potentielle Energie. Die innere Energie  $U$  schließt alle Energieformen ein, die im Inneren des Systems, bspw. in Form von Translations-, Rotations- oder Schwingungsenergie der Atome, gespeichert sind. Die thermische Energie eines

Systems ist Teil seiner inneren Energie und wird mit

$$E_{\text{th}} = M \int c_p(T) \, dT \quad (2.2)$$

berechnet. Diese extensive Zustandsgröße ist abhängig von der Masse  $M$  des Systems dessen Wärmekapazität  $c_p(T)$  und der thermodynamischen Temperatur  $T$ . Durch Erhöhung der Temperatur wird folglich auch die innere Energie eines Systems erhöht. Dabei können sich die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen unter Umständen so stark ändern, dass das System seinen Aggregatzustand ändert oder eine chemische Reaktion durchläuft. Die für die Änderung notwendige thermische Energie ist dann nicht nur in thermischer Form in dem System gespeichert, sondern auch in Form des Phasenwechsels oder chemisch. Damit thermische Energie aus dem System wieder entnommen werden kann, müssen diese Vorgänge umkehrbar sein. Beispielsweise wird durch Absenkung der Temperatur der ursprüngliche Aggregatzustand wieder hergestellt und die Energie des Phasenwechsels erneut frei. Ein thermischer Energiespeicher stellt somit ein System dar, das thermische Energie aufnehmen, speichern und wieder abgeben kann. Diese drei Schritte werden als Beladung, Speicherphase und Entladung bezeichnet. Wärme ist hierbei eine Energieform, die nur an der Systemgrenze existiert. Sie wird zwischen zwei Systemen verschiedener Temperatur übertragen und kann somit nicht gespeichert werden. Umgangssprachlich wird dennoch oft von „Wärmespeicherung“ gesprochen.

Thermische Energie zu speichern ist in unterschiedlichen Anwendungen notwendig. So können thermische Speicher saisonale Unterschiede ausgleichen, in solarthermischen Anlagen den Nachtbetrieb gewährleisten oder Prozesswärme bereitstellen. Damit unterscheiden sich die Speicherzeiten, die Temperaturniveaus, die technische Infrastruktur und die erforderliche Speicherdichte je nach Anwendung deutlich [22]. Die energetische Speicherdichte  $\rho_{\text{en}}$  ist dabei ein wichtiges Kriterium zum Vergleich thermischer Energiespeicher. Sie quantifiziert, wie viel thermische Energie pro Volumen  $V$  eines Materials gespeichert werden kann. Von den Randbedingungen der Anwendungen hängt ab, welche Speichertechnologie sich am besten eignet. Dabei unterscheidet man:

- sensible Energiespeicher, die thermische Energie in rein thermischer Form speichern



- latente Energiespeicher, die thermische Energie in Form eines Phasenwechsels speichern
- thermochemische Energiespeicher, die thermische Energie in chemischer Form speichern.

In den folgenden Abschnitten wird auf diese Technologien im Einzelnen eingegangen.

### 2.1.2 Sensible Energiespeicher

Ein System, das thermische Energie in rein thermischer Form speichert, wird als sensibler Energiespeicher bezeichnet. Das Speichermaterial ändert dabei nur seine Temperatur. Die Speicherdichte des Systems wird folglich mit

$$\rho_{\text{en}} = \frac{Mc_p \Delta T}{V} \quad (2.3)$$

berechnet und hängt somit von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen entladem und beladenem Zustand ab. Wenn die Anwendung dies fordert, können sehr große Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  im Speicher realisiert und damit hohe Speicherdichten erreicht werden. Die Materialauswahl richtet sich nach dem Temperaturbereich der Anwendung. Sensible Speicher sind die am weitesten entwickelte Technologie zur thermischen Energiespeicherung. Im Niedertemperaturbereich kommen sie als Warmwasserspeicher zum Einsatz, bei höheren Temperaturen werden Steine oder Keramiken benutzt [22]. Für solarthermische Kraftwerke werden Flüssigsalzspeicher verwendet, die thermische Stabilität und Pumpbarkeit des Speichermaterials vereinen [50]. Aktuelle Forschungsarbeiten zielen auf die Kostensenkung dieser Technologie und konzentrieren sich auf die Charakterisierung von Speichermaterialien, bspw. in Hinblick auf die thermische Stabilität und Thermomechanik [21], sowie auf alternative Verfahrenskonzepte [50, 68].

### 2.1.3 Latente Energiespeicher

Bei diesem Speicherprinzip wird der Aggregatzustand des Speichermediums unter Zufuhr thermischer Energie verändert. Dabei steigt die Temperatur bei der Beladung des Speichers nicht, sondern bleibt während des Phasenwechsels konstant. Weil die thermische Energie im Speicher dadurch nicht unmittelbar

zu erfassen ist, wird das Prinzip als latente Energiespeicherung (von lateinisch *latere*: verborgen sein) bezeichnet. Das Speichermaterial wird mit dem Akronym PCM für „phase change material“ abgekürzt. Die energetische Speicherdichte berechnet sich nach

$$\rho_{\text{en}} = \Delta_{\text{PW}} \overline{H} \cdot \rho, \quad (2.4)$$

wobei  $\Delta_{\text{PW}} \overline{H}$  für die massenspezifische Enthalpie des Phasenwechsels und  $\rho$  für die Dichte des Speichermaterials stehen. Aufgrund der geringen volumetrischen Änderung wird häufig der Phasenwechsel zwischen fest und flüssig verwendet [29]. Dabei wird das Material bei der Beladung des Speichers aufgeschmolzen, bei der Entladung erstarrt es wieder. Neben der thermischen Stabilität spielt bei der Materialauswahl die Schmelzenthalpie eine große Rolle. Im Niedertemperaturbereich kommen latente Energiespeicher als Handwärmer im Taschenformat, als saisonale Energiespeicher [85] und in der Wohnraumklimatisierung zum Einsatz [84]. Der weltgrößte PCM-Speicher wurde von Laing et al. in Carboneras, Spanien untersucht [51]. Dieser wurde bei 300 °C betrieben und speicherte 770 kWh thermische Energie. In Kombination mit einem sensiblen Speicher wurde dieser PCM-Speicher in einer Solaranlage mit Direktverdampfung genutzt. Aktuelle Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit alternativen PCMs, der Verbesserung thermischer Eigenschaften der Materialien [1, 25] sowie alternativen Speicherkonzepten [76].

### 2.1.4 Thermochemische Energiespeicher

Thermochemische Energiespeicher basieren auf reversiblen chemischen Reaktionen. Dabei wird meist eine chemische Verbindung AB in die zwei Stoffe A und B aufgetrennt.



Die Größe  $\nu_{\text{ges}}$  steht dabei für den stöchiometrischen Koeffizienten der Gesamtreaktion. Der Vorgang, der in Gl. 2.5 nach rechts dargestellt ist, findet unter Zufuhr thermischer Energie statt und stellt folglich die Beladung des Speichers dar. Solange die Stoffe A und B getrennt sind, ist die thermische Energie in chemischer Form gespeichert und wird bei vollständigem Umsatz bei der exothermen Rückreaktion wieder freigesetzt. Sorptive Systeme werden meist zur

Gruppe der thermochemischen Energiespeicher hinzu gezählt [19]. Diese basieren jedoch nicht auf chemischen Reaktionen, sondern auf der Anreicherung einer Verbindung B innerhalb einer Phase oder auf einer Grenzfläche A [4].

Die energetische Speicherdichte eines thermochemischen Energiespeichers hängt von der Enthalpie der chemischen Reaktion oder Sorption  $\Delta_R H$ , sowie von der effektiven Dichte  $\rho_{\text{eff}}$  und der Molmasse  $\overline{M}_{AB}$  des Edukts ab:

$$\rho_{\text{en}} = \frac{\Delta_R H \cdot \rho_{\text{eff}}}{\nu_{\text{ges}} \cdot \overline{M}_{AB}}. \quad (2.6)$$

Die effektive Dichte  $\rho_{\text{eff}}$  bezieht sich dabei meist auf das Edukt in Gl. 2.5 und wird bei Feststoffen aus der Feststoffdichte  $\rho_s$  und dem Hohlraumanteil einer Feststoffschüttung  $\epsilon$  berechnet.

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_s \cdot (1 - \epsilon) \quad (2.7)$$

Das Reaktionssystem wird nach thermischer Stabilität der Stoffe A, B und AB, nach Reversibilität der Reaktion, Reaktionsenthalpie und nach thermodynamischen Gesichtspunkten ausgesucht. Die thermische Energiespeicherung mittels chemischer Reaktionen weist bisher einen geringen Entwicklungsstand auf. Thermochemische Energiespeicher werden vorwiegend im Labormaßstab untersucht. Viele grundlegende Fragestellungen, die die Thermodynamik und Reaktionskinetik, die Zyklenstabilität, die Limitierungen durch thermische Eigenschaften der Materialien, Reaktorkonzepte und Scale-up betreffen, sind noch ungeklärt [19].

Die größte Pilotanlage mit einer Speicherkapazität von 30 MWh wurde von der Firma Trepidus 1980 in Schweden zur Beheizung eines Industriegebäudes aufgebaut [7]. Der thermochemische Speicher arbeitete mit dem Reaktionssystem Natriumsulfid und Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 55 °C und 72 °C [86]. Andere Salzhydratsysteme werden am Energy Research Center of the Netherlands (ECN) im Labormaßstab bei Temperaturen bis 150 °C ebenfalls für die saisonale Energiespeicherung untersucht [23, 24]. Eine Alternative zu Salzhydraten für diesen Temperaturbereich bilden Sorptionsprozesse [37, 60]. Vor allem die Eignung von Zeolith-Wasser-Systemen wird hierfür untersucht. Dadurch kann im Betrieb ein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfinden, was auch als offene Betriebsweise dieser Speicher bezeichnet wird. Für einige alternative Anwendungen sind thermochemische Energiespeicher bereits kom-

merziell verfügbar. Beispielsweise trocknet ein Geschirrspüler der Bosch Siemens Hausgeräte GmbH das Geschirr durch den Einsatz von Zeolithen deutlich effizienter [14]. Für höhere Temperaturen bis 600 °C wird das Reaktionssystem  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  untersucht [81]. Dieses wird in einer Testanlage im 10 kW-Maßstab am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Köln betrieben [83] und für (solarthermische) Kraftwerks- und Industrieprozessanwendungen diskutiert. Für Temperaturen um 1000 °C wird die reversible Reduktion von Metalloxiden zur thermochemischen Energiespeicherung vorgeschlagen [16, 98], die bspw. für die Anwendung in Solarturmkraftwerken interessant ist.

### 2.1.5 Vergleich der Technologien

Das einfache Funktionsprinzip macht den sensiblen Speicher zu einem robusten Apparat. Nachteilig wirken sich während der Speicherphase auftretende thermische Verluste an die Umgebung aus, die durch eine gute Isolierung des Apparats minimiert werden müssen. Die gezielte thermische Entladung des Speichers wird durch Abkühlung des Speichermaterials mit einem Wärmeträgermedium durchgeführt. Durch das notwendige treibende Temperaturgefälle sinkt die Temperatur der zurückgewonnenen thermischen Energie stets, sodass eine Auskopplung bei konstantem Temperaturniveau nicht möglich ist.

Bei latenten Energiespeichern ist dieser Temperaturunterschied zwischen Beladung und Entladung des Speichers deutlich geringer, da der Phasenwechsel bei einer konstanten Temperatur stattfindet. Lediglich das für die Wärmeübertragung notwendige Temperaturgefälle führt zu einer geringeren Entladungs- als Beladungstemperatur. Besonders vorteilhaft ist diese Eigenschaft, wenn das Wärmeträgerfluid, auf das die Wärme übertragen wird, ebenfalls einen Phasenwechsel durchläuft. Beispielsweise ist dies für die Verdampfung von Wasser interessant.

Für Temperaturen bis 200 °C weisen thermochemische Energiespeicher im direkten Vergleich mit sensiblen und latenten Energiespeichern die höchste Speicherdichte auf. Tabelle 2.1 zeigt einen Vergleich verschiedener Materialien dieser Technologien.

Tabelle 2.1: Typische Speicherdichten thermischer Energiespeicher für Anwendungen bis 200 °C nach [22, 25].

Technologie	Medium	$\rho_{\text{en}}$ (kWh m <sup>-3</sup> )
Sensibel	Wasser, $\Delta T = 50$ K	57
Sensibel	Beton, $\Delta T = 50$ K	25
Latent	Paraffin	44
Latent	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	68
Sorptiv	Zeolith/H <sub>2</sub> O	135
Thermochemisch	Na <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> O	516

Nicht alle diese Materialien, wie bspw. Wasser oder Paraffin, sind im gesamten Temperaturbereich anwendbar. Dennoch zeigt die Tabelle den Trend der Speicherdichte, die von sensiblen über latente und sorptive bis hin zu thermochemischen Systemen steigt.

Gas-Feststoff-Reaktionen weisen insgesamt höhere Speicherdichten auf als andere Reaktionen, was sich thermodynamisch begründen lässt. Für eine Reaktion gilt bei thermodynamischem Gleichgewicht

$$T = \frac{\Delta_{\text{R}}H}{\Delta_{\text{R}}S}. \quad (2.8)$$

Bei gegebener Gleichgewichtstemperatur  $T$  ist somit eine hohe Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H$  stets mit einer hohen Reaktionsentropie  $\Delta_{\text{R}}S$  verknüpft. Diese ist bei Gas-Feststoff-Reaktionen aufgrund des Phasenübergangs von fest zu gasförmig besonders hoch. Vorteilhaft ist außerdem, dass die Entladung des Speichers nur bei Bereitstellung beider Reaktanten in Gl. 2.5 möglich ist. Somit ist die Speicherphase verlustfrei, solange A und B voneinander getrennt vorliegen. Thermochemische Energiespeicher mit Gas-Feststoff-Reaktionen bieten jedoch nicht nur Vorteile. Die Bereitstellung des gasförmigen Reaktionspartners stellt einen zusätzlichen verfahrenstechnischen Aufwand dar. Ist der Speicher beladen muss das Gas gesondert aufbewahrt, bspw. kondensiert oder in einem anderen Feststoff gebunden werden. Soll der Speicher wieder entladen werden, so muss für die Bereitstellung des Gases erneut Energie aufgewendet werden. Dies erfordert eine sehr gute Integration aller Wärme- und Stoffströme in den Anwendungsprozess. Dadurch stellt der thermochemische Energiespeicher im Vergleich zu sensiblen oder latenten Energiespeichern ein deutlich komplexeres

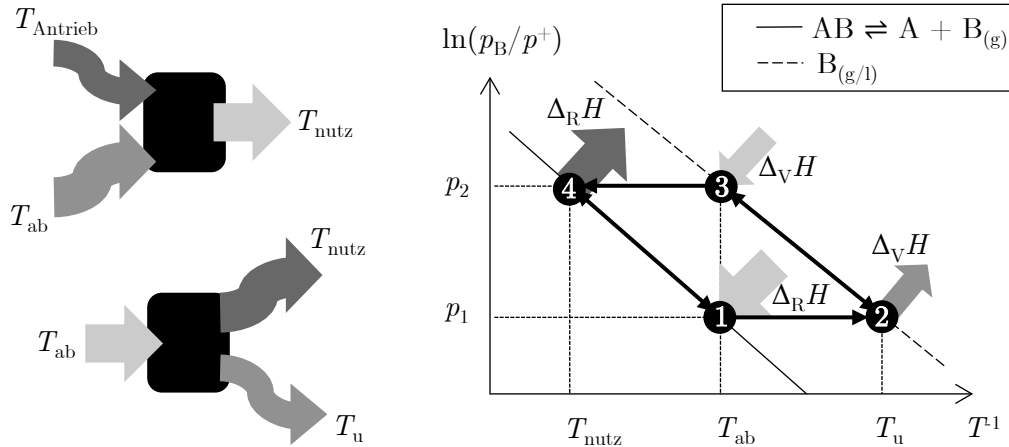
System dar. Allerdings bietet dieses Speicherprinzip die Möglichkeit der gezielten Einflussnahme auf den Druck des gasförmigen Reaktionspartners und somit die Option der Steuerung von Be- und Entladetemperatur entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht. Dadurch kann der Speicher sehr flexibel betrieben werden. Zusätzlich kann die Beladung des Speichers bei einer tieferen Temperatur erfolgen als die Entladung, was einen Wärmetransformationsprozess darstellt. Darauf wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

## 2.2 Energietransformation

### 2.2.1 Definitionen

Der Begriff Wärmetransformation bezeichnet die Aufwertung thermischer Energie und unterliegt, wie jeder andere Prozess, dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Folglich kann thermische Energie nicht ohne energetischen Aufwand auf ein höheres Temperaturniveau gehoben werden. Dies kann durch technische Arbeit oder durch thermische Energie selbst erfolgen. Die mechanische Wärmepumpe bspw. verwendet technische Arbeit, um ein Arbeitsmedium mechanisch zu komprimieren und es bei einer gegenüber der Verdampfung erhöhten Temperatur zu kondensieren. Dadurch wird thermische Energie auf ein höheres Temperaturniveau gehoben. Wird der Prozess nur mit thermischer Energie betrieben, so kann man sich diesen Vorgang als Hintereinanderschaltung einer Wärmekraftmaschine und einer mechanischen Wärmepumpe vorstellen.

Thermisch angetriebene Prozesse der Energietransformation unterscheidet man nach Synproportionierung und Disproportionierung [38]. Bei der Synproportionierung wird (Ab-)Wärme von einem niederen Temperaturniveau ( $T_{ab}$ ) auf ein mittleres ( $T_{nutz}$ ) gehoben, was durch thermische Energie bei einem hohen Temperaturniveau ( $T_{Antrieb}$ ) angetrieben wird (vgl. Abb. 2.1a oben). Ein typischer Vertreter dieses Funktionsprinzips ist die Absorptionswärmepumpe. Dem gegenüber steht die Disproportionierung thermischer Energie. Für den Antrieb dieses Prozesses ist kein Wärmestrom bei hoher Temperatur notwendig. Hier wird (Ab-)Wärme von einem mittleren ( $T_{ab}$ ) auf ein hohes Temperaturniveau ( $T_{nutz}$ ) gehoben, wobei gleichzeitig Abwärme bei einer tiefen Temperatur ( $T_u$ )



(a) oben: Synproportionierung, (b) Prinzip der Wärmetransformation.  
unten: Disproportionierung.

Abbildung 2.1: Energietransformationsprozesse.

abgeführt werden muss (vgl. Abb. 2.1a unten). Dieses Prinzip wird auch als Wärmetransformation bezeichnet und basiert auf einer chemischen Reaktion oder Sorption nach Gl. 2.5. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist nach Clapeyron und Clausius<sup>1</sup> die Temperatur des Systems mit dem Gasdruck verknüpft. Die integrale Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung lautet:

$$\ln\left(\frac{p}{p^+}\right) = \frac{\Delta H}{\mathbb{R}} \cdot \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T}\right) \quad (2.9)$$

Damit kann der Druck  $p$  eines Zustands ausgehend von dessen Temperatur  $T$ , sowie Druck und Temperatur eines Referenzzustands ( $p^+$  und  $T^+$ ) bestimmt werden. Die Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  steht hierbei für die Enthalpie der Reaktion oder Desorption,  $\mathbb{R}$  für die universelle Gaskonstante. Diese Gleichung lässt sich linearisiert auftragen, indem  $\ln(\frac{p}{p^+})$  die Ordinate und die reziproke Temperatur die Abszisse bilden. In Abb. 2.1b ist diese Darstellung gewählt. Die linke Gerade spiegelt hierbei das Gleichgewicht der Reaktion oder Sorption wieder. Die rechte Gerade bildet das Gleichgewicht von Verdampfung und Kondensation des Gases B ab, das der gleichen Gesetzmäßigkeit folgt.  $\Delta H$  ist hierbei die Verdampfungsenthalpie des Gases. Das Funktionsprinzip der Wärmetransformation kann anhand dieser Gleichgewichtslinien erklärt werden.

<sup>1</sup>Émile Clapeyron, französischer Physiker, 1799 - 1864; Rudolf Clausius, deutscher Physiker, 1822 - 1888.

Alle Varianten dieses Prozesses haben gemein, dass es einen Apparat gibt, in dem die Stoffe A und B unter Energiezufuhr aus der Phase AB getrennt werden (1) und der Stoff B kondensiert wird (2). Ein Teil der Abwärme bei der Temperatur  $T_{ab}$  wird zusätzlich dazu verwendet, den Stoff B bei höherem Druck  $p_2$  zu verdampfen (3). Die beiden Stoffe werden bei  $p_2$  wieder zusammengeführt (4). Durch den höheren Druck liegt eine höhere Gleichgewichtstemperatur vor und die Reaktions-/Absorptionsenthalpie wird thermisch dem System als Nutzwärme bei der Temperatur  $T_{nutz}$  entnommen. Für die Prozessführung und die Wahl des Stoffpaares gibt es unterschiedliche Ansätze [38]. So können Gas-Gas-Reaktionen, Sorptionsvorgänge oder Gas-Feststoff-Reaktionen für die thermische Aufwertung von Energie genutzt werden. In der Literatur findet man hierbei eine Unterscheidung anhand der Freiheitsgrade der Systeme [99]. Die Klassifizierung wird mithilfe der Gibbsschen Phasenregel<sup>2</sup> deutlich. Diese lässt sich mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung herleiten und hat für chemische Reaktionen die Form

$$N_F = N_K + 2 - N_P - N_R. \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $N_F$  die Zahl der Freiheitsgrade, die sich aus der Zahl der Komponenten  $N_K$ , der Zahl der möglichen Phasen  $N_P$  sowie der Zahl der unabhängigen Reaktionen  $N_R$  berechnet. Wenn die Gleichung 2.5 eine chemische Gas-Feststoff-Reaktion beschreibt, so beinhaltet diese drei Komponenten (A, B und AB) und drei Phasen ( $A_{(s)}$ ,  $B_{(g)}$  und  $AB_{(s)}$ ), die durch eine Reaktionsgleichung in Verbindung stehen. Damit ist die Zahl der Freiheitsgrade  $N_F = 1$  und das System wird als monovariant bezeichnet. Anders verhält es sich bei einer Physisorption an einer Oberfläche oder bei einer Sorption in einer Flüssigkeit. Hierbei entsteht keine neue Phase, sondern AB stellt die Mischung aus A und B dar. Folglich hat das System zwei Komponenten und zwei Phasen. Da keine Reaktion vorliegt, hat das System nach der Gibbsschen Phasenregel zwei Freiheitsgrade und wird daher als divariant bezeichnet. Ein weiterer Freiheitsgrad kommt hinzu, wenn alle Stoffe in einer Phase vorliegen können. Dies ist bspw. bei Gas-Gas-Reaktionen der Fall. Hier liegen drei Komponenten und eine Phase vor, was  $N_F = 3$  ergibt und formal zu der Bezeichnung trivariant führen muss. Für monovariante Systeme existiert im Gleichgewichtsdiagramm

---

<sup>2</sup>Josiah Willard Gibbs, US-amerikanischer Physiker, 1839 - 1903.



(vgl. Abb. 2.1b) eine Gleichgewichtslinie, d.h. ein Gasdruck ist eindeutig einer Temperatur zuzuordnen. Bei divarianten Systemen muss neben der Temperatur auch die Konzentration bekannt sein, um den Gasdruck bestimmen zu können. Liegen drei Freiheitsgrade vor, so sind zwei Konzentrationen festzulegen, um für eine Temperatur den entsprechenden Gleichgewichtsdruck zu bestimmen. Damit kann die Thermodynamik des Systems nicht mit nur einer einzigen Gleichgewichtslinie (wie in Abb. 2.1b) beschrieben werden, sondern zu jeder Konzentration gibt es eine eigene Gleichgewichtslinie.

In dieser Arbeit werden basierend auf diesen Vorüberlegungen die Energietransformationsprozesse in mono- und multivariante Systeme unterteilt. Im Folgenden wird hierzu der Stand des Wissens zusammengefasst.

## 2.2.2 Multivariante Systeme

Alle Energietransformationssysteme, die nach Gl. 2.10 mehr als einen Freiheitsgrad aufweisen, zählen zu dieser Gruppe. Damit ist neben Druck und Temperatur die Konzentration mindestens einer Komponente als intensive Zustandsgröße notwendig, um das System zu beschreiben. Hierbei werden im Energietransformationsprozess Reaktionssysteme verschiedener Aggregatzustände untersucht. Man unterscheidet nach Gas-Flüssig-, Gas-Feststoff- und Gas-Gas-Systemen.

Wärmepumpen mit Gas-Flüssig-Sorptionssystemen sind bereits kommerziell verfügbar. Die hier verwendeten Arbeitspaare sind jedoch nur begrenzt für die Wärmetransformation und damit Disproportionierung thermischer Energie nutzbar. Beispielsweise kann es beim Stoffsystem LiBr/H<sub>2</sub>O bei tieferen Temperaturen am Prozesspunkt (1) der Abb. 2.1b zur Auskristallisation kommen [90]. Dennoch berichten Mostofizadeh et al. über einen Wärmetransformationsprozess mit diesem Stoffpaar [64]. Im Druckbereich von 3 kPa bis 39 kPa kann hier eine thermische Aufwertung von 80 °C auf 120 °C mit einer Leistung von 100 kW erzielt werden.

Eine Alternative bieten feste Sorptionssysteme, die mit Zeolith in Verbindung mit Wasser arbeiten. Ihre Anwendung beschränkt sich jedoch auf Klimaanlage zur Kälteerzeugung [99] und Synproportionierung.

Gas-Gas-Reaktionen zeichnen sich durch schwere Trennbarkeit der Komponenten aus, weshalb in dem Wärmetransformationsprozess eine Destillationsko-

lonne verwendet werden muss. Hierfür werden bspw. Dehydrierungsreaktionen organischer Verbindungen in Betracht gezogen [15]. Prevost et al. schlagen das Reaktionssystem Isopropanol/Aceton/Wasserstoff für die Wärmetransformation vor [77]. Über die Messergebnisse einer ersten Laboranlage wird in [49] berichtet. Die Dissoziation von Isopropanol zu Aceton und Wasserstoff findet bei ca. 80 °C statt. Je nach Prozessbedingungen läuft diese Reaktion jedoch nicht vollständig ab. In der Destillationskolonne wird nicht reagiertes Isopropanol abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt. Unter erhöhtem Druck findet die Rückreaktion bei 150 °C bis 210 °C statt. Das System weist einen energetischen und exergetischen Wirkungsgrad von 0.38 bzw. 0.27 auf. Diese Daten hängen jedoch von den Temperaturbereichen im Betrieb der Anlage und dem daraus folgenden Rücklauf aus der Destillationskolonne ab. Für die Zersetzungsreaktion bspw. führt eine aus Sicht des Prozesses gewünschte tiefe Temperatur zu einem geringeren Umsatz. Folglich steigt der Rücklauf aus der Kolonne, was den Wirkungsgrad absenkt. Ein großer Temperaturhub des Wärmetransformators bedingt somit einen geringeren Wirkungsgrad [17].

### 2.2.3 Monovariante Systeme

Energietransformationssysteme, die nach Gl. 2.10 nur einen Freiheitsgrad aufweisen, zählen zur Gruppe der monovarianten Systeme. Hierbei sind die Prozessparameter Druck und Temperatur miteinander gekoppelt. Für die thermodynamische Beschreibung des Vorgangs sind nur diese beiden intensiven Zustandsgrößen relevant, was bei Gas-Feststoff-Reaktionen der Fall ist. Hierfür kommt eine Vielzahl an Feststoffen (A) und Gasen (B) in Frage.

Im Fokus der Forschung stehen Ammoniak-Systeme [99]. Im Gegensatz zu den Erläuterungen zu Abb. 2.1b findet hier keine Kondensation des Gases statt. Die zwei Gleichgewichtsgeraden in diesem Funktionsprinzip der Wärmetransformation werden durch zwei Salze, ein Hochtemperatursalz und ein Tieftemperatursalz, erreicht. Beide Salze können Ammoniak im Kristall einlagern und damit Ammoniakate bilden. Untersucht werden Halogenide, wie Calcium-, Mangan-, Magnesium oder Nickelchlorid. Der erreichbare Temperaturhub hängt maßgeblich von der Kombination dieser Salze ab. Beispielsweise kann eine Wärmetransformation von 90 °C auf 125 °C mit dem System  $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$  erreicht werden, während  $\text{MnCl}_2/\text{NiCl}_2/\text{NH}_3$  eine Aufwertung von 155 °C auf

235 °C ermöglicht [99]. Einige solcher Systeme wurden bereits im Labormaßstab demonstriert [19].

Metallhydride bieten eine hierzu analoge Möglichkeit, mit zwei festen Reaktionsmaterialien thermische Energie aufzuwerten. Hierfür wird die reversible Hydrierung verschiedener Metallegierungen untersucht [19]. Über den Prototyp eines Wärmetransformators, der einen Temperaturhub von ca. 130 °C auf bis zu 200 °C erreicht, berichten Willers et al. [97].

Für die Wärmetransformation mit Wasserdampf als gasförmiger Reaktionspartner werden die Feststoffe MgO und CaO diskutiert [99]. Kato et al. demonstrieren die Funktion mit MgO/H<sub>2</sub>O mit einem negativen Temperaturhub von 250 °C bis 400 °C auf maximal 250 °C [46]. Damit ist zwar eine Speicherung thermischer Energie denkbar, deren Aufwertung in einem Wärmetransformationsprozess mit diesem Reaktionssystem jedoch nicht möglich.

## 2.2.4 Vergleich der Technologien

Alle multivarianten Systeme haben gemeinsam, dass der Temperaturhub zwischen  $T_{ab}$  und  $T_{nutz}$  stark von der Menge des ad-/absorbierten Stoffes bzw. von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängt. Zu jeder Konzentration existiert eine eigene Gleichgewichtslinie. Je höher der Anteil des Stoffes AB ist, desto mehr verschiebt sich die Gleichgewichtslinie hin zu tieferen Temperaturen. Ist bei einer definierten Druckdifferenz ein großer Temperaturhub erwünscht, so können nur kleine Mengen umgesetzt werden und ein hoher Umlauf im Kreisprozess ist notwendig. Gleichzeitig werden bei einer diskontinuierlichen Betriebsweise nur sehr kleine Speicherdichten erreicht.

Gas-Feststoff-Reaktionen als monovariante Systeme ermöglichen die Wärmetransformation bei einer einzigen Gleichgewichtslinie. D.h. die Reaktion findet aus thermodynamischer Sicht bei gewählten Prozessbedingungen stets vollständig statt. Damit wird die gesamte thermische Energie durch die Reaktion bei einer über den Gasdruck definierten Temperatur frei. Im Gegensatz dazu würde die Reaktionstemperatur eines multivarianten Systems bei gleichen Bedingungen unter steigendem Anteil an AB stets sinken.

Neben der Tatsache, dass bspw. Metall-Hydride für die großtechnische Wärmetransformation sehr teuer sind, weisen die bisher untersuchten Gas-Feststoff-Reaktionen einen Nachteil auf: Die Systeme müssen geschlossen betrieben wer-

den und es sind stets zwei Feststoffe für das System erforderlich. Insbesondere bei der Kombination von Transformation und Speicherung thermischer Energie erfordern diese Technologien einen hohen apparativen Aufwand. Die Notwendigkeit zweier Reaktionssysteme senkt den Vorteil der hohen energetischen Speicherdichte eines Reaktionssystems deutlich. Dies ist bei wasserdampfbasierten Reaktionssystemen nicht der Fall, da der Reaktionspartner Wasserdampf bei moderaten Arbeitsdrücken kondensiert werden kann. Wasserdampf bietet zudem weitere verfahrenstechnische Vorteile: Er ist ungiftig, nicht brennbar und in Industrieprozessen sehr gut verfügbar. Damit bieten Gas-Feststoff-Reaktionen mit Wasserdampf als gasförmiger Reaktionspartner eine attraktive Möglichkeit thermische Energie zu speichern und im Temperaturniveau aufzuwerten. Dennoch fehlen hierfür passende Reaktionssysteme, die den Wärmetransformationsprozess im für Industrieprozesse relevanten Temperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C zyklenstabil ermöglichen.

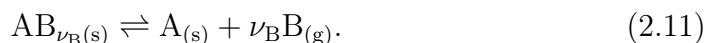
An dieser Problemstellung setzt diese Arbeit an. Hierbei werden vorwiegend Salzhydrate untersucht, da sie für die saisonale Speicherung thermischer Energie in zahlreichen Publikationen vorgeschlagen werden [7, 11, 13, 19, 23, 60, 69, 86, 93] und somit vielversprechende Materialien für den hier relevanten Temperaturbereich darstellen.

## 2.3 Gas-Feststoff-Reaktionen

Für die Beschreibung und Auslegung eines Wärmetransformators mit Gas-Feststoff-Reaktionen ist es nicht nur wichtig zu wissen unter welchen Bedingungen eine Reaktion unter thermodynamischen Gesichtspunkten stattfindet, sondern auch wie schnell diese ist. Dieses Zusammenspiel aus Thermodynamik und Kinetik ist essentiell für die Beschreibung einer chemischen Reaktion. Die Grundlagen hierzu werden in diesem Unterkapitel zusammengefasst. Da die reversible Hydratation von Salzen im Fokus dieser Arbeit steht, schließen die grundlegenden Definitionen hierzu dieses Unterkapitel ab.

### 2.3.1 Definitionen

Da eine chemische Gas-Feststoff-Reaktion sich durch unterschiedliche stöchiometrische Koeffizienten auszeichnen kann, wird im Folgenden die allgemeine Darstellung



verwendet. Dabei stellt  $\nu_{\text{B}}$  den stöchiometrischen Koeffizienten des Reaktanten B dar, der unter Energiezufuhr aus dem Stoff  $\text{AB}_{\nu_{\text{B}}(\text{s})}$  entsteht.

Der Umsatz  $X$  einer chemischen Reaktion beschreibt zu welchem Anteil diese fortgeschritten ist. Läuft sie vollständig ab, so steigt der Umsatz vom Wert 0 auf den Wert 1 an. Der Umsatz ist stets in eine Reaktionsrichtung definiert und ist einheitenlos. Für die Gas-Feststoff-Reaktion 2.11 ist es sinnvoll den Umsatz über die Massenänderung des Feststoffs zu definieren, da sich dies einfach messtechnisch erfassen lässt.

$$X = \frac{\Delta M}{M_{\text{AB}_{\nu_{\text{B}}}} - M_{\text{A}}} \quad (2.12)$$

Hierbei steht  $\Delta M$  für die Massenänderung des Feststoffs während der Reaktion,  $M_{\text{AB}_{\nu_{\text{B}}}} - M_{\text{A}}$  für die maximal mögliche Massenänderung zwischen Beginn und Ende der Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit oder Reaktionsrate stellt die Ableitung des Umsatzes nach der Zeit  $dX/dt$  dar. Sie ist folglich ein Maß dafür, wie schnell eine Reaktion abläuft und hat die Einheit  $\text{s}^{-1}$ .

Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$  kann aus der Summe der Standardbil-

dungsenthalpien  $H_f^\ominus$  der Einzelstoffe berechnet werden [4]:

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_{i \text{ Produkte}} \nu_i H_{f,i}^\ominus - \sum_{j \text{ Edukte}} \nu_j H_{f,j}^\ominus. \quad (2.13)$$

Für die Entropieänderung der Reaktion  $\Delta_R S^\ominus$  wird analog vorgegangen.

### 2.3.2 Thermodynamik

Das thermodynamische Gleichgewicht einer chemischen Reaktion wird mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{eq}}(T, p)$  beschrieben. Diese wird für die Gas-Feststoff-Reaktion nach Gl. 2.11 mit

$$K_{\text{eq}}(T, p) = \left( \frac{p_B}{p^+} \right)^{\nu_B} \quad (2.14)$$

berechnet.  $p_B$  steht hierbei für den Partialdruck des Gases B und  $p^+$  für Referenzdruck, bei dem sich das Gas wie ein ideales Gas verhält. Diese Annahme gilt bei Atmosphärendruck, weshalb  $p^+ = 100 \text{ kPa}$  gesetzt wird. Außerdem gilt für die Gleichgewichtskonstante [91]:

$$-\mathbb{R}T \ln(K_{\text{eq}}) = \sum \nu_k \mu_{0k} = \Delta_R \mu^\ominus = \Delta_R G^\ominus. \quad (2.15)$$

Dabei steht  $\mu_{0k}$  für die chemischen Bezugspotentiale der reinen realen Stoffe bzw. der idealen Gase im betrachteten System. Damit ist die Gleichgewichtskonstante mit dem chemischen Potenzial der Reaktion unter Standardbedingungen  $\Delta_R \mu^\ominus$ , sowie mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\ominus$  verknüpft. Letztere lässt sich durch die Gibbs-Helmholtz<sup>3</sup>-Gleichung

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus \quad (2.16)$$

ersetzen. Damit folgt

$$-\mathbb{R}T \ln(K_{\text{eq}}) = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus. \quad (2.17)$$

Durch Einsetzen der Gleichgewichtskonstanten aus 2.14 folgt aus 2.17:

$$\ln \left( \frac{p_B}{p^+} \right) = \frac{\Delta_R S^\ominus}{\mathbb{R} \nu_B} - \frac{\Delta_R H^\ominus}{\mathbb{R} \nu_B T}. \quad (2.18)$$

---

<sup>3</sup>Hermann von Helmholtz, deutscher Physiologe und Physiker, 1821 - 1894.

Diese Gleichung wird in der Literatur häufig als van't-Hoff-Gleichung bezeichnet, da sie sich auch aus der Reaktionsisobaren nach van't Hoff<sup>4</sup> ableiten lässt. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Gasdruck und der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. Üblicherweise wird sie linearisiert dargestellt, d.h. der logarithmische Druck über die reziproke Temperatur aufgetragen (vgl. Abb. 2.1b). Die Steigung dieser Geraden ist proportional zur Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus$ , während die Entropieänderung der Reaktion  $\Delta_R S^\ominus$  sich aus dem Ordinatenabschnitt ergibt.

### 2.3.3 Reaktionskinetik

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion lässt sich nur anhand experimenteller Daten bestimmen. Bei Gas-Feststoff-Reaktionen eignen sich hierfür Messdaten einer Thermoanalyse sehr gut, da nur sehr geringe Probenmengen notwendig sind und damit Stoff- und Wärmeübergangslimitierungen vernachlässigt werden können [94]. Außerdem kann die Reaktion nahezu isotherm durchgeführt werden, sodass stets eine klare Zuordnung des Umsatzes und der Reaktionsrate zur Temperatur möglich ist. Es kann sowohl die thermogravimetrische Analyse (TGA) als auch die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) verwendet werden. Diese Messmethoden ermöglichen eine exakte Bestimmung des Umsatzes bzw. der Reaktionsrate bei gegebenen Prozessbedingungen ( $p$ ,  $T$ ). Es gibt zahlreiche Ansätze, welche Modelle verwendet und wie die kinetischen Parameter aus den Messdaten gewonnen werden können. Vor allem die in dieser Arbeit adressierten Gas-Feststoff-Reaktionen zeichnen sich in kinetischen Untersuchungen durch eine Vielzahl thermischer Effekte aus, die auf den Reaktionsfortschritt einen großen Einfluss haben können [27]. Hier spielen bspw. Phasenübergänge, Schmelz- und Sintervorgänge oder Defekte der Kristallstruktur eine Rolle. Dies trägt dazu bei, dass die Modellgleichung, die für Gas-Feststoff-Reaktionen angenommen werden kann, noch immer grundlegend diskutiert wird. Während Pijolat et al. [72] einen sehr allgemeinen Ansatz verfolgen, empfiehlt das ICTAC Kinetics Committee [94] generell die Trennung von umsatz-, druck- und temperaturabhängigen Termen:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \cdot h(p, p_{eq}). \quad (2.19)$$

---

<sup>4</sup>Jacobus Henricus van't Hoff, niederländischer Chemiker, 1852 - 1911.

Hierbei stellt  $k(T)$  die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius<sup>5</sup> in der Form

$$k(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.20)$$

dar. Der prä-exponentielle oder Frequenzfaktor  $A_0$  ist ein Maß für die Stoßrate der Reaktionsteilnehmer,  $E_a$  steht für Aktivierungsenergie der Reaktion. Dabei gilt: Je höher die Aktivierungsenergie ist, desto stärker ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Der Term  $f(X)$  beschreibt den Reaktionsmechanismus. Eine Auswahl der möglichen Formen dieser Funktion sind in Tab. A.4 im Anhang zu finden. Allgemein wird hier zwischen Reaktionen unterschieden, die sich mit steigendem Umsatz selbst beschleunigen (z.B. Pn) oder abbremsen (z.B. R3), die einen sigmoidalen Verlauf der Umsatzkurve aufweisen (z.B. An) oder die n-ter Ordnung sind (z.B. F1). Abbildung 2.2 gibt einen Überblick über die typischen Umsatzverläufe dieser Klassifizierungen. Wird der Umsatz einer Reaktion über die Zeit aufgetragen, kann aus der Form der Kurve schon ein erster Hinweis gewonnen werden, welcher Typ für  $f(X)$  in Frage kommt.

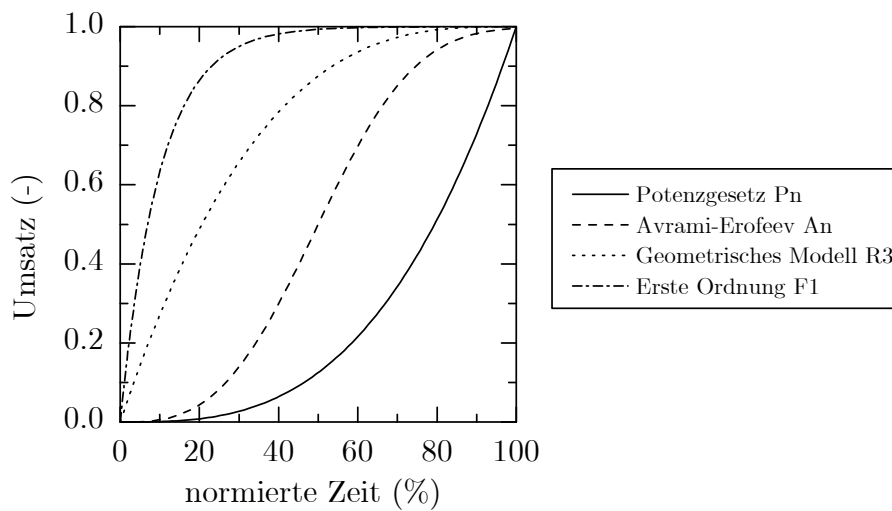


Abbildung 2.2: Umsatzkurven typischer Reaktionsmechanismen.

<sup>5</sup>Savante August Arrhenius, schwedischer Physiker und Chemiker, 1859 - 1927.



Der Frequenzfaktor  $A_0$ , die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Mechanismus der Reaktion  $f(X)$  stellen das kinetische Triplet der Reaktionskinetik dar [94]. In der Parametrierung des kinetischen Modells werden folglich diese Größen bestimmt.

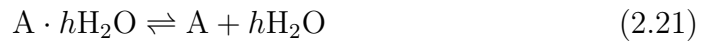
Der letzte Term in Gl. 2.19 wird in vielen Kinetikuntersuchungen ignoriert, obwohl er einen großen Einfluss auf kinetische Prozesse haben kann [94]. Schließlich beinhaltet  $h(p, p_{\text{eq}})$  die Abhängigkeit der Reaktionsrate vom thermodynamischen Gleichgewicht und Gasdruck, wodurch dieser Term den reversiblen Charakter der Reaktion widerspiegelt. Wie der Mechanismusterm kann auch der Druckterm unterschiedliche Formen annehmen. Eine häufig verwendete Funktion ist hierbei  $\ln(p/p_{\text{eq}})$ , da sie proportional zum chemischen Potential des Gases nach Gl. 2.14 und Gl. 2.15 ist. Die Taylorreihe dieser Funktion liefert  $(p/p_{\text{eq}} - 1)$  als erste Näherung [55] und ist somit ebenfalls ein Ansatz für die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate. Diese Abhängigkeit kann je nach Stoffsystem verschieden stark ausgeprägt sein. Um den Druckterm an die Messdaten anzupassen, wird daher der Term  $(p/p_{\text{eq}} - 1)$  mit dem Exponenten  $m$  beaufschlagt, was auch als „normalized pressure dependence method (NPDM)“ bezeichnet wird [80].

Grundsätzlich muss zwischen der Reaktionskinetik und der Beschreibung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit unterschieden werden. Die Kinetik bildet die physikalischen Vorgänge während einer Reaktion ab, bspw. ob Diffusion in einer Grenzschicht vorliegt, Keimbildung limitiert oder welche Geometrie die Partikel des Feststoffs aufweisen. Solch eine Beschreibung erfordert eine umfassende und detaillierte Studie des Reaktionsmechanismus, sowie die Untersuchung, ob das Modell nach 2.19 angenommen werden kann [73]. Anhand der Reaktionsrate als zeitliche Ableitung experimenteller Umsatzdaten kann jedoch mit 2.19 auch ein Modell parametrieren werden, das überlagernde Effekte zusammengefasst. Diese effektive Reaktionsgeschwindigkeit beinhaltet scheinbare Größen für den Frequenzfaktor, die Aktivierungsenergie und den Mechanismus der Reaktion und lässt damit keine detaillierte physikalische Interpretation zu. Sie ermöglicht jedoch eine Modellbildung bei überschaubarem experimentellen Aufwand. Da eine detaillierte Studie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, wird in Abschnitt 5.3 die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Diese Art der Modellierung ist für die makroskopische Interpretation der Vor-

gänge in einer Festbettschüttung ausreichend.

### 2.3.4 Salzhydrate

Die allgemeine Reaktion eines Salzes A mit Wasserdampf wird mit der Gleichung

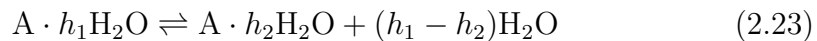


beschrieben. Dabei stellt A das Anhydrat und  $A \cdot h\text{H}_2\text{O}$  die hydratisierte Form des Salzes dar. Bei der Hydratation von Salzen wird Wasser nicht nur in das Kristallgitter eingelagert, sondern der Kristall bildet sich aufgrund der von Wasser umlagerten Ionen neu aus [12]. Das Ausmaß der Hydratation ist stoffabhängig und wird durch die Hydratstufe  $h$  in mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro mol Salz beschrieben:

$$h = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{A}}}. \quad (2.22)$$

Dabei stehen  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $n_{\text{A}}$  jeweils für die Stoffmengen des Wassers und des Salzes.

Je nach Salz können sich bei der Reaktion Zwischenstufen ausbilden, sodass nicht das Anhydrat A sondern Hydrate kleinerer Hydratstufen gebildet werden. Diese Teilreaktionen der Form



weisen ihre eigenen thermodynamischen Gleichgewichtslinien nach Gl. 2.18 auf.

## Kapitel 3

# Experimentelle Methoden

Die Untersuchungen geeigneter Reaktionsmaterialien für die Wärmetransformation und thermochemische Energiespeicherung erfordern Analysemethoden in verschiedenen Maßstäben. Zum einen müssen, unter Ausschluss von Wärme- und Stofftransportlimitierungen, thermodynamische und kinetische Fragen zu den Materialien beantwortet werden. Folglich sind hierfür Experimente im Milligramm-Maßstab notwendig. Schüttungseigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit oder die Partikelgrößenverteilung hingegen erfordern eine Untersuchung mit einigen Gramm der Materialien. Mit Hilfe der dadurch gewonnenen Daten kann die reaktive Schüttung modelliert und das Verständnis der Vorgänge im Reaktionsbett erweitert werden. Die Validierung des Modells und der Funktionsnachweis der Wärmetransformation und thermochemischen Energiespeicherung erfolgt mit mehreren hundert Gramm des Materials im Teststand, um die zuvor ausgeschlossenen Wärme- und Stofftransportlimitierungen untersuchen zu können.

Die hierfür notwendigen experimentellen Methoden werden in diesem Kapitel erläutert. Dabei erfolgt die Einteilung zum einen in Analyseverfahren, deren Messdaten in die Parametrierung des Modells einfließen. Zum anderen wird der experimentelle Aufbau des Teststands beschrieben, der zur Validierung dieses Modells dient und den Funktionsnachweis der chemischen Speicherung und Transformation thermischer Energie ermöglicht.

## 3.1 Analyseverfahren

### 3.1.1 Thermoanalyse

Zur thermodynamischen und kinetischen Untersuchung einer chemischen Reaktion muss deren Umsatz über der Zeit bei gegebenem Gasdruck und definierter Temperatur bestimmt werden. Hierbei ist die freie Wahl der Prozessbedingungen im relevanten Bereich erforderlich. Thermoanalytische Methoden wie Thermogravimetrie oder dynamische Differenzkalorimetrie ermöglichen dies. Deren Funktionsweise sowie der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau werden im Folgenden erläutert.

#### Thermogravimetrie

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masseänderung einer Probe unter gegebenem Temperaturprogramm und definierter Atmosphäre im Probenraum aufgezeichnet. Aus der Masseänderung kann nach Gl. 2.12 der Umsatz der Reaktion berechnet werden. Es wird die Simultanthermoanalyse der Firma NETZSCH (STA 449C Jupiter®) mit Wasserdampföfen und Wasserdampfgenerator (Bronkhorst) verwendet. Die Prinzipskizze ist in Abb. 3.1 dargestellt.

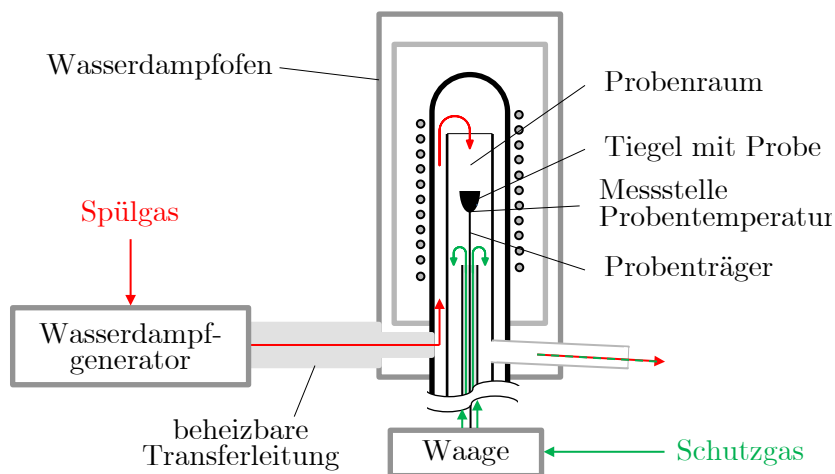


Abbildung 3.1: Aufbau der Simultanthermoanalyse STA 449C Jupiter mit Wasserdampföfen und Wasserdampfgenerator [65].

Auf der Waage wird ein Probenträger positioniert, der ein Thermoelement enthält. Auf diesem Probenträger wird der Tiegel mit der Probe angebracht. Somit kann sowohl die Masseänderung als auch die Temperatur der Probe kontinuierlich gemessen werden.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie**

Neben dem Umsatz während der Reaktion ist es auch wichtig, die Reaktionsenthalpie zu bestimmen und diese den einzelnen Reaktionsschritten zuzuordnen. Diese Größe fließt direkt in die energetische Speicherdichte ein. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie ist mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) möglich. Gegenüber der Thermogravimetrie unterscheidet sich die DSC durch die Verwendung eines anderen Probenträgers. Dieser beinhaltet zwei Thermoelemente, mit denen eine Probe im Vergleich zu einer Referenz analysiert werden kann. Probe und Referenz werden dem gleichen Temperaturprogramm ausgesetzt. Dabei entstehen durch chemische Reaktionen, Zerfallsprozesse oder Phasenumwandlungen Temperaturunterschiede zwischen Probe und Referenz. Daraus lässt sich mit Hilfe einer Empfindlichkeitskalibrierung die Enthalpie der Umwandlungen bestimmen.

Der experimentelle Aufbau der Simultanthermoanalyse in Abb. 3.1 wird auch für die DSC-Messungen verwendet.

### **Allgemeines zur Versuchsdurchführung**

Um eine Kontamination der Waage sowie eine dortige Kondensation von Wasserdampf zu verhindern, erfolgt eine Durchströmung der Waage mit dem Schutzgas Stickstoff mit  $50 \text{ N-mL min}^{-1}$  (vgl. Abb. 3.1). Das Spülgas ist ebenfalls Stickstoff und wird durch den Wasserdampfgenerator geleitet, wo es mit Wasserdampf angereichert werden kann. Unabhängig von der Gasmischung gelangt stets ein Volumenstrom von  $100 \text{ N-mL min}^{-1}$  in den Probenraum. Die Verdampfung findet bei  $170^\circ\text{C}$  statt. Anschließend wird das Gas in der Transferleitung auf eine geeignete Temperatur gebracht. Diese Einstellung hängt vom Minimum im Temperaturprogramm der Messung und vom Wasserdampfpartialdruck ab. Beispielsweise kondensiert Wasserdampf bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ kPa}$  bei ca.  $80^\circ\text{C}$ . Um eine Kondensation auszuschließen, werden  $20 \text{ K}$  hinzuge-rechnet. Damit wird der Probenraum auf minimal  $100^\circ\text{C}$  temperiert. Diese

Temperatur kann nur erreicht werden, wenn der zugeführte Gasstrom nicht zu heiß ist, wobei auch in der Transferleitung keine Kondensation auftreten darf. In dem oben beschriebenen Beispiel wird folglich die Transferleitung auf 90 °C geregelt. Weitere Einstellungen, auch bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken, sind im Anhang A.2 zu finden. Die Temperaturregelung des Probenraums findet anhand der Ofentemperatur statt, während die Proben-temperatur direkt unterhalb der Probe gemessen wird.

Sofern nicht anders angegeben, werden für die thermogravimetrischen Messungen 10 mg bis 15 mg der Probe in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingewogen, der ein deutlich größeres Volumen für die Probe zur Verfügung stellt als diese benötigt. Dadurch können zum einen Phasenübergänge der Probe stattfinden, ohne dass ein Kriechen aus dem Tiegel erfolgt. Zum anderen gewährleistet dies eine große Oberfläche der pulverförmigen Probe, sodass eine Limitierung aufgrund des Gastransports ausgeschlossen werden kann. Für die TGA-Messungen wird ein Probenträger mit einem Thermoelement Typ S verwendet.

Der für die DSC-Messungen verwendete Probenträger beinhaltet ein Thermoelement Typ E, da dieses bei tiefen Temperaturen die größte Empfindlichkeit aufweist und somit eine genauere Bestimmung der Reaktionsenthalpie möglich ist. Es wird ein Aluminium- oder Platin-Tiegel verwendet. Das Pulver wird im Tiegel nur leicht angepresst, um einerseits einen guten Wärmeübergang zu ermöglichen, andererseits jedoch den Stoffübergang mit der Atmosphäre nicht zu hemmen. Abgesehen davon sind die Einstellung mit denen der thermogravimetrischen Analyse identisch.

Zu jeder Messung wird eine Korrektur durchgeführt, die sich durch das gleiche Temperatur- und Gasprogramm auszeichnet, jedoch mit leerem Tiegel durchgeführt wird. Wird diese Korrektur von der Messung abgezogen, kann davon ausgegangen werden, dass den resultierenden Masseänderungen Effekte in der Probe zu Grunde liegen und bspw. Auftriebseffekte des Tiegels korrigiert werden können. Eine genauere Beschreibung der Versuchsdurchführung erfolgt in den jeweiligen Ergebniskapiteln 4.3 und 5.

Bei den Thermoanalysemessungen werden zwei verschiedene Messprinzipien verfolgt: Einerseits wird die Probe konstanten Heiz- und Kühlraten ausgesetzt, wobei der Wasserdampfpartialdruck konstant gehalten wird. Dieses Messprogramm wird auch als temperaturdynamische Messung bezeichnet und ist in

Abb. 3.2a schematisch dargestellt. Andererseits werden isotherme Experimente durchgeführt, bei denen der Wasserdampfpartialdruck sprungartig geändert wird (vgl. Abb. 3.2b). Soll die Reaktion in ihren Zwischenstufen und den jeweiligen Starttemperaturen analysiert werden, ist eine dynamische Messung von Vorteil. Hierbei wird die Reaktion während einer kontinuierlichen Temperaturänderung durchgeführt, was dazu führt, dass einzelne Reaktionsschritte aufgetrennt werden und in separaten Stufen des Massesignals sichtbar sind. Die Heiz- und Kühlrate hat dabei einen großen Einfluss auf die Messergebnisse [39]. Für die Analyse der Reaktionsgeschwindigkeit ist neben der dynamischen Messung auch die isotherme essentiell, da hierbei die Reaktion die Sprungantwort auf einen Drucksprung liefert und somit die Einflussfaktoren Druck und Temperatur voneinander getrennt untersucht werden können (vgl. Abschnitt 2.3.3). Auch für die Untersuchung der Zyklenstabilität sind isotherme Experimente wichtig.

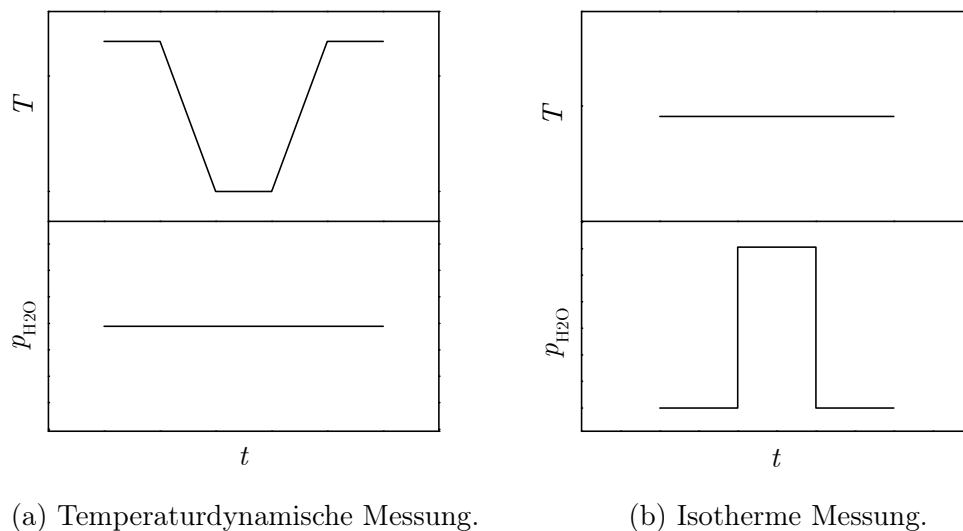


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Messprogramme der Thermoanalyse als Temperatur  $T$  und Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  über die Zeit  $t$ .

Die Genauigkeit der TGA mit der Standardkalibrierung des Geräts beträgt  $\pm 1$  K und  $\pm 0.1$   $\mu\text{g}$ . Im Probenraum liegt Umgebungsdruck vor. Da dieser abhängig von äußeren Einflüssen schwanken kann, wird er bei jeder Messung separat mit einer Genauigkeit von  $\pm 100$  Pa aufgezeichnet. Aus dem jeweiligen Mittelwert während einer Messung wird anschließend der Partialdruck berechnet. Der Gasmassenstromregler der Firma NETZSCH weist eine Genauigkeit von  $\pm 1$   $\text{N}\cdot\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  auf, während der Wassermassenstrom mit dem im Wasserdampfgenerator eingebauten Regler „Liquiflow L13“ zwischen  $0.1$   $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$  und  $5$   $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$  mit  $\pm 0.05$   $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$  geregelt wird.

Für die Auswertung der Daten wird die Software Proteus<sup>®</sup> der Firma NETZSCH verwendet, die die Bestimmung der extrapolierten Onset-Temperatur [36, 39] anhand des Massensignals ermöglicht. Eine Erklärung des Prinzips befindet sich im Anhang A.2. Diese Temperatur wird als Starttemperatur der Reaktion definiert.

### 3.1.2 Verfahren zur Bestimmung der Schüttungseigenschaften

Eine für die Wärmeübertragung entscheidende Größe stellt die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung dar. Diese ist bspw. von der Schüttungsdichte und dem in der Schüttung vorliegenden Gasdruck abhängig. Um dies für das gewählte Speichermaterial zu bestimmen, werden unterschiedliche Methoden angewandt. Die Messungen zur Temperaturleitfähigkeit der untersuchten Schüttung werden mit einer LFA 457 MicroFlash<sup>®</sup> - Laser Flash Apparatur der Firma NETZSCH durchgeführt. In der Apparatur können verdichtete Proben (Pellets), aber auch lose Pulver in einem dafür vorgesehenen Saphirbehälter charakterisiert werden. Hierbei wird die zylindrische Probe mittels eines Laserstrahls auf einer Seite erhitzt. Auf der anderen Seite der Probe wird der zeitliche Verlauf der Temperatur durch einen Infrarot-Detektor ermittelt, wodurch die Temperaturleitfähigkeit  $a$  bestimmt werden kann. Daraus lässt sich bei bekannter Dichte  $\rho$  und Wärmekapazität  $c_p$  mit Gl. 3.1 die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der Probe errechnen:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p. \quad (3.1)$$



Die Apparatur lässt sich evakuieren, sodass die Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Gasdrücken bestimmt werden kann.

Zum Vergleich wird die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung direkt mit dem „Hot-Disk“-Verfahren („Hot Disk TPS 1500“ der Firma Hot Disk) ermittelt. Hierbei wird die Probe mit einer Nickel-Doppelspirale erhitzt und über die genaue Messung des elektrischen Widerstands der Messsonde der zeitliche Temperaturverlauf ermittelt. Dieser lässt wiederum auf die Wärmeleitfähigkeit schließen. Der Sensor wird in der Schüttung fixiert, wobei er in alle Richtungen von einem ausreichend großen Probenvolumen umgeben sein muss. Alle Messungen werden in Inertgas (Stickstoff oder Argon) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Gas-Feststoff-Reaktion kann dazu führen, dass sich die Schüttungseigenschaften der beteiligten Materialien nach einigen Reaktionszyklen verändern. Um die Vorgänge bei der Reaktion besser zu verstehen, wird die Partikelgrößenverteilung der Schüttung vor und nach einigen Zyklen untersucht.

Die Partikelgrößenverteilung wird mithilfe des Mastersizers 3000 der Firma Malvern Instruments bestimmt. Hierbei handelt es sich um eine optische Messmethode, bei der eine trockene Dispersion (hier: Salz in Luft) durch einen roten und einen blauen Lichtstrahl geführt wird. Die durch die Partikel entstehende Beugung des Lichts gibt Aufschluss über die Größenfraktionen als Volumenanteile. Anhand dieser Daten wird der mittlere Partikeldurchmesser nach der Gleichung

$$d_m = \left( \sum \frac{Q_i}{d_i} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

bestimmt, wobei  $Q_i$  der Volumenanteil der i-ten Einzelfraktion und  $d_i$  der Durchmesser der volumengleichen Kugel ist.

## 3.2 Beschreibung des Teststands

Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau des Laborteststands. Prinzipiell handelt es sich hier um ein geschlossenes Verfahrenskonzept: Der Reaktor (1) ist mit einem Kondensator/Verdampfer (2) verbunden, in dem der Reaktionspartner Wasser kondensiert bzw. verdampft wird. Dies ermöglicht eine genaue Bestimmung des Reaktionsumsatzes mit Hilfe der Füllstandsmessung. Durch den geschlossenen Aufbau können Nebenreaktionen mit anderen Gasen

verhindert werden, da die gesamte Anlage zu Beginn evakuiert wird und somit nahezu ausschließlich Wasserdampf in der Gasphase vorliegt.

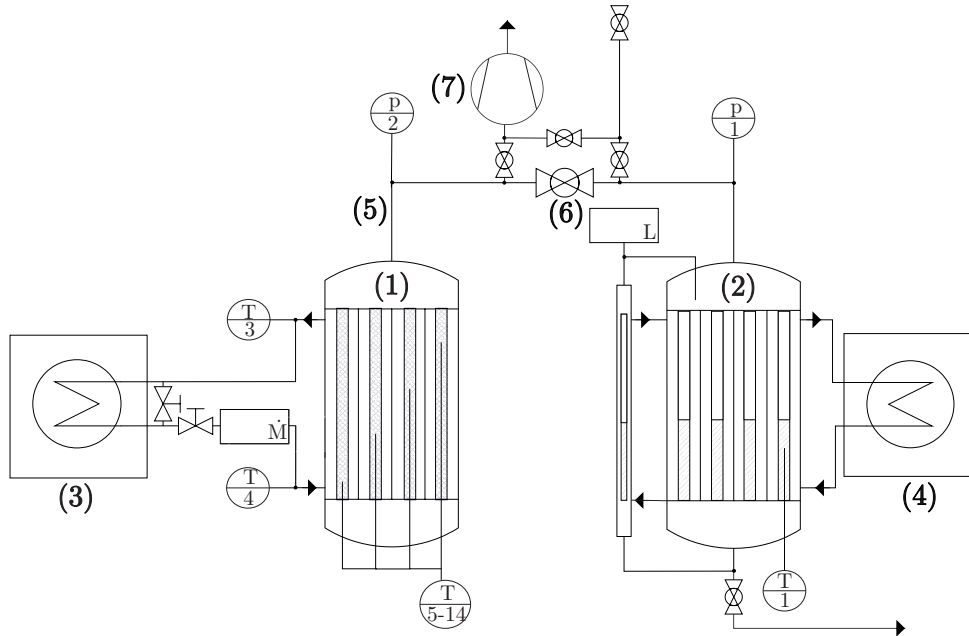


Abbildung 3.3: Verfahrensschema des Laborteststands mit (1) Reaktor, (2) Kondensator/Verdampfer, (3) Thermostatbad des Reaktors, (4) Thermostatbad des Verdampfers/Kondensators, (5) Verbindungsrohrleitung, (6) Ventil, (7) Vakuumpumpe.

### 3.2.1 Reaktor

Gas-Feststoff-Reaktionen zur thermochemischen Energiespeicherung weisen im Allgemeinen geringe Leistungsdichten aufgrund starker Wärme- und Stofftransportlimitierungen auf [19]. Die Wärmeübertragung ist hier vorwiegend durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs limitiert, wobei zwei Ansätze zur Verbesserung verfolgt werden: Zum einen werden konstruktive Lösungen im Reaktor gesucht, die sich durch kurze Wärmeleitwege innerhalb der Feststoffschüttung auszeichnen. Zum anderen soll eine Modifizierung des Feststoffs bspw. durch Kompositbildung zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit beitragen [19]. Da es sich in dieser Arbeit um ein erstes Referenzmaterial handelt, das zunächst unmodifiziert untersucht werden soll, wird der erste Ansatz verfolgt.

Dabei soll der Reaktor eine einfache Geometrie aufweisen, die eine Validierung des Modells ermöglicht. Zusätzlich soll die Durchlässigkeit der Schüttung für das Reaktionsgas untersucht werden können. Messtechnisch müssen folglich Temperaturen an verschiedenen Positionen in der Schüttung erfasst werden. Daher wird ein Rohrbündelwärmeübertrager als Reaktor verwendet, mit dem sich ein langes Reaktionsbett mit geringem Querschnitt realisieren lässt. Der hier verwendete Wärmeübertrager beinhaltet 31 Rohre mit einem Innendurchmesser von 9 mm und einer Länge von 400 mm (vgl. Abb. 3.4 links). Genauere Angaben hierzu und eine Schnittzeichnung des Wärmeübertragers sind im Anhang C.3 angegeben. Die Rohre werden mit dem Speichermaterial gefüllt, wobei der Reaktor senkrecht steht. Auf der Unterseite des Reaktors wird ein Deckel aufgebracht, der die Schüttung abschließt. Oberhalb der Schüttung befindet sich ein Filter, der den Gasaustausch ermöglicht, jedoch verhindert, dass der Feststoff den Reaktor verlässt. Der Reaktor wird mantelseitig von dem Thermoöl Purity FG (Petro Canada, Spezifikationen siehe Tabelle C.2) durchströmt, das in dem Thermostatbad Unistat 430 (Huber Kältemaschinenbau GmbH) temperiert wird (3).

Mit Filterröhrchen, die axial in die Rohre eingeschoben werden können (vgl. Abb. 3.4 rechts), ist es möglich, die Limitierung aufgrund der begrenzten Gasdurchlässigkeit des Bettes zu reduzieren. Das Filterdrahtmaterial weist dabei eine Maschenweite von 100  $\mu\text{m}$  auf.



Abbildung 3.4: Rohrbündelwärmeübertrager, der als Reaktor fungiert (links) und dessen Modifikation mit Filterröhrchen aus Drahtgewebe (rechts).

### 3.2.2 Gasversorgung

Zur Versorgung mit dem Reaktionsgas Wasserdampf wird ein zweiter Rohr-bündelwärmeübertrager (2) als Verdampfer verwendet. Hierbei handelt es sich um einen baugleichen Apparat, der ebenfalls stehend eingebaut ist. In den Rohren befindet sich Wasser. Die Temperierung erfolgt mantelseitig durch das Thermoöl Mobiltherm 600 (Mobil), das wiederum durch das Thermostatbad TW 2200 (Lauda GmbH & Co. KG) (4) temperiert wird. Mit diesem Aufbau ist es möglich, Dampfdrücke zwischen 0.8 kPa und 101.3 kPa zu erzeugen.

### 3.2.3 Messtechnik

Der untere Deckel des Reaktors beinhaltet zehn Klemmringverschraubungen für Thermoelemente Typ K, die eine Grundtoleranz von  $\pm 1.5\text{ K}$  aufweisen. Diese sind so angeordnet, dass die Temperatur mittig in fünf verschiedenen Betthöhen bestimmt werden kann (Abb. 3.5). Am Reaktor werden außerdem die Ein- und Austrittstemperaturen des Öls aufgezeichnet. Weitere drei Thermoelemente sind zur Regelung der Heizleitungen an den Rohren (5) in Abb. 3.3 angebracht. Außerdem befindet sich im Verdampfer ein Thermoelement, das

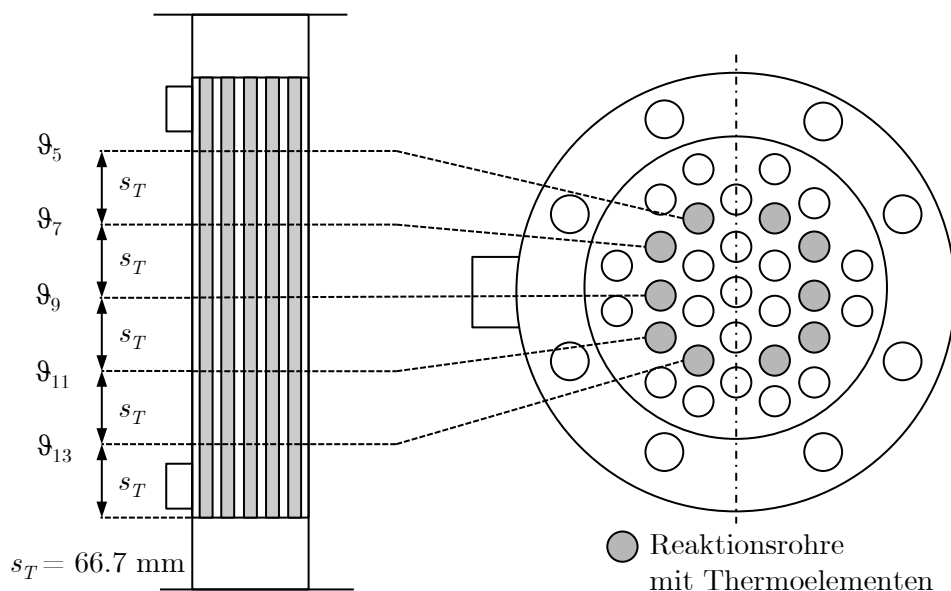


Abbildung 3.5: Messstellen der Thermoelemente im Reaktor mit fortlaufender Nummerierung. An der Symmetrieebene gespiegelt sind die Thermoelemente  $\vartheta_6$ ,  $\vartheta_8$ ,  $\vartheta_{10}$ ,  $\vartheta_{12}$  und  $\vartheta_{14}$  angebracht.

die Wassertemperatur misst. Außerhalb dieses Wärmeübertragers ist ein Bypass angebracht, in dem der Füllstand des Wassers bestimmt wird (Vegaflex 61, VEGA Grieshaber KG). Der Füllstand wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 1.5$  mm gemessen und gibt Aufschluss über den Umsatz der Reaktion. Der Druck in der Anlage wird anhand von piezoresistiven Drucktransmittern (PAA-35XHTT, Keller Ges. für Druckmesstechnik mbH) bestimmt. Diese sind zum einen oberhalb des Reaktors und zum anderen oberhalb des Verdampfers positioniert und können bei geschlossenem Ventil (6) in Abb. 3.3 den Druck in beiden Anlagenteilen messen. Der Massenstrom des Thermoöls, das den Reaktor temperiert, wird mit dem Coriolis-Massenstrommesser F-Series (Emerson Process Management GmbH) bestimmt.

Die messtechnischen Unsicherheiten der Geräte sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Eine genauere Aufstellung befindet sich im Anhang B.1.

Tabelle 3.1: Messunsicherheiten.

Messgröße	Messunsicherheit
Temperatur	$\pm 2.55$ K
Druck	$\pm (0.8 \text{ kPa} + 0.007p/\text{kPa})$
Füllstand	$\pm 1.5$ mm
Massenstrom Öl	$\pm 0.0697$ kg/min

### 3.2.4 Allgemeines zur Versuchsdurchführung

Zu Beginn eines Experiments wird die gesamte Anlage mithilfe der Vakuumpumpe (7) in Abb. 3.3 (Hera 25, Pfeiffer Vacuum GmbH) bis ins Grobvakuum (ca.  $2 \pm 1$  kPa) evakuiert. Der Verdampfer/Kondensator (2) wird temperiert, sodass sich der erwünschte Dampfdruck ergibt. Der Reaktor wird auf Versuchstemperatur gebracht, wobei der Ölmassenstrom stets auf  $2 \text{ kg min}^{-1}$  geregelt wird. Sobald thermisches Gleichgewicht im System vorliegt, wird das Ventil (6) geöffnet, wodurch die Reaktion beginnt. Das Experiment ist abgeschlossen, wenn erneut thermisches Gleichgewicht im System erreicht ist. Die detaillierten Einstellungen der einzelnen Experimente werden in Kapitel 7 erläutert.



## Kapitel 4

# Auswahl geeigneter Reaktionssysteme

### 4.1 Auswahlkriterien

Wie in den Kapiteln 1 und 2.2.4 erläutert, liegen Gas-Feststoff-Reaktionen mit Wasserdampf als gasförmiger Reaktionspartner im Fokus dieser Arbeit. Hierfür kommen vor allem Salze und Metalloxide in Frage, da diese reversible Reaktionen mit Wasserdampf eingehen. Um die überwältigende Anzahl möglicher Feststoffe einzuschränken, liegt der Vorauswahl folgender Kriterienkatalog zu Grunde:

- Die Reaktion muss reversibel sein, d.h. unerwünschte Nebenreaktionen müssen ausgeschlossen sein.
- Die Reaktion muss im relevanten Temperatur- und Druckbereich ablaufen. Im Detail bedeutet dies, dass sowohl Hin- als auch Rückreaktion bei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C, sowie bei Wasserdampfdrücken zwischen 0 kPa und 100 kPa möglich sind.
- Die Reaktion soll eine möglichst hohe Reaktionsenthalpie aufweisen, um eine hohe energetische Speicherdichte von über 100 kWh m<sup>-3</sup> für die thermochemische Energiespeicherung zu erreichen.
- Die Geschwindigkeit der Reaktion muss ausreichend hoch sein, d.h. ohne Wärme- oder Stofftransportlimitierungen soll ein vollständiger Umsatz in wenigen Minuten möglich sein.

- Die Reaktion darf nur eine kleine Hysterese aufweisen, d.h. die Hydratation bei einem Wasserdampfdruck von 45 kPa muss eine höhere Reaktionstemperatur aufweisen als die Dehydratation unter Wasserdampfausschluss.
- Das Speichermaterial soll kostengünstig und gut verfügbar sein.
- Die vorkommenden chemischen Verbindungen sollten weder toxisch noch umweltschädlich sein.

Das Ziel ist es hierbei, ein Reaktionssystem zu identifizieren, das diese Kriterien erfüllt und folglich als Referenzmaterial für die chemische Speicherung und Transformation thermischer Energie dient. Die Prüfung der Kriterien erfolgt dabei zunächst anhand von Literaturdaten. Diese geben Aufschluss über Reaktionssysteme, die für vergleichbare Anwendungen erforscht werden. Zusätzlich werden die Gleichgewichtstemperaturen anhand thermodynamischer Stoffdaten berechnet. Basierend auf diesen Ergebnissen wird die erste Vorauswahl getroffen. Ob die Materialien jedoch unter den zuvor erwähnten Prozessbedingungen für die hier adressierte Wärmetransformation anwendbar sind, können letztlich nur experimentelle Untersuchungen klären. Der Fokus liegt dabei auf der Reversibilität, den Temperaturen für Hydratation und Dehydration sowie auf der Hysterese der Reaktion.

## 4.2 Literaturrecherche und theoretische Untersuchungen

Der Fokus der Untersuchungen liegt auf Materialien, die in der Literatur zur thermochemischen Energiespeicherung vorgeschlagen werden. Dabei weist jede chemische Reaktion einen optimalen Temperaturbereich auf. Bei zu tiefen Temperaturen treten kinetische Hemmungen auf, während zu hohe Temperaturen zu Irreversibilitäten wie thermische Zersetzung oder Phasenwechsel führen können. Folglich gibt es keine Reaktion, die für den gesamten Temperaturbereich technischer Anwendungen anwendbar ist. In Abb. 4.1 ist eine Auswahl von Reaktionssystemen für die thermochemische Energiespeicherung in verschiedenen Temperaturbereichen anhand von Literaturangaben zusammengestellt. Dabei ist die energetische Speicherdichte über die Reaktionstem-



peratur bei einem Gasdruck von 100 kPa aufgetragen. In der Literatur finden sich zum größten Teil Daten zu Salzen oder Oxiden der Metalle der ersten beiden Hauptgruppen im Periodensystem der Elemente, wie Calcium, Magnesium und Natrium. Deren Halogenide, Sulfate oder Oxide sind weder toxisch noch umweltschädlich [42, 79]. Die meisten Reaktionssysteme in Abb. 4.1 sind Gas-Feststoff-Reaktionen, die aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie den Kern der Untersuchungen bilden [19].

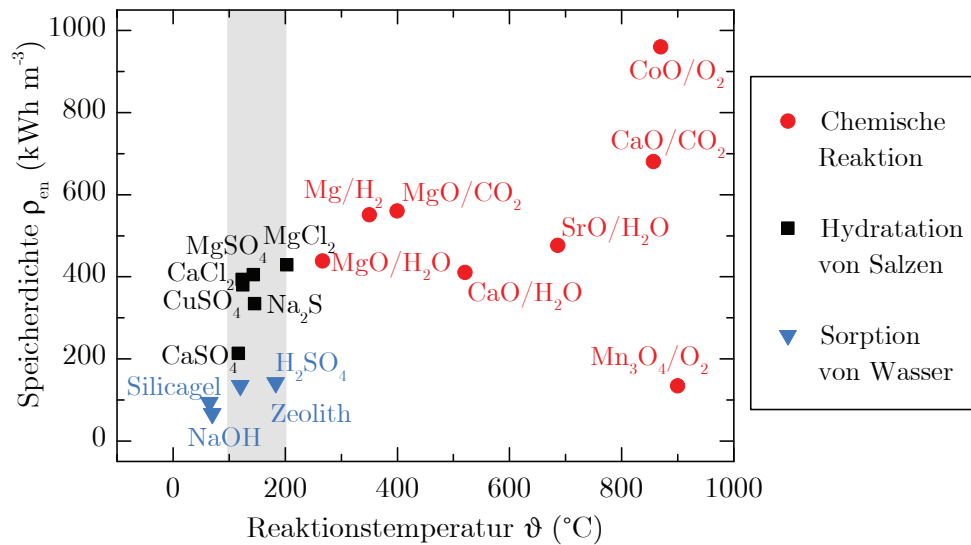


Abbildung 4.1: Reaktionssysteme zur thermochemischen Energiespeicherung, Daten nach [33, 41, 43, 78, 95, 96, 98]. Die Speicherdichte bezieht auf das Volumen des reagierten/hydratisierten Materials. Bei Feststoffen wird ein Hohlraumanteil von 50 % angenommen. Der in dieser Arbeit relevante Temperaturbereich ist grau hinterlegt.

Aus dieser Auftragung geht zunächst hervor, dass das physikalische Prinzip, also die Art der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Reaktionspartner, über die Reaktionsenthalpie und damit auch über die Speicherdichte des Materials entscheidet. Spielen wie bei der Physisorption nur van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Rolle, ist die Reaktionsenthalpie verhältnismäßig klein (blaue Dreiecke). Werden hingegen kovalente Bindungen getrennt und neu gebildet, ist für das Reaktionssystem eine entsprechend höhere Speicherdichte zu

erwarten (rote Kreise). Metalloxide, deren Reaktion mit Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C stattfindet, weisen hierbei die höchsten energetischen Speicherdichten von bis zu 1000 kWh m<sup>-3</sup> auf. Der Temperaturbereich, in dem diese Reaktionen stattfinden, liegt jedoch weit oberhalb des in dieser Arbeit adressierten Bereichs von 100 °C bis 200 °C.

Neben der Reaktion mit Sauerstoff können Metalloxide auch reversibel hydratisiert werden. Dies ist eine viel beachtete Gruppe von Reaktionen, die jedoch auch oberhalb des hier relevanten Temperaturbereichs ablaufen [19, 47, 81].

Bei tieferen Temperaturen kommen Sorptionssysteme, bspw. die Adsorption von Gasen an hochporösen Materialien wie Zeolithen [43, 60] oder die Absorption von Gasen in flüssigen Lösungen [41] in Frage (blaue Dreiecke). Diese Gruppe von Materialien zählt nach Abschnitt 2.2.1 zu den multivarianten Systemen und wird wie dort bereits erläutert aufgrund ihrer für die Wärmetransformation nur eingeschränkt geeigneten thermodynamischen Eigenschaften und der geringen erreichbaren Speicherdichten nach Abb. 4.1 für eine weitere Untersuchung in dieser Arbeit ausgeschlossen.

In einem ähnlichen Temperaturbereich kann die Reaktion von Salzen mit Wasserdampf zu Salzhydraten durchgeführt werden (schwarze Quadrate). Diese werden von einigen Autoren für die saisonale thermochemische Energiespeicherung untersucht. Beispielsweise schlagen Vissler et al., ausgehend von einer Potentialanalyse verschiedener Reaktionssysteme, die Reaktionen von Magnesiumsulfat, Calciumsulfat und Calciumchlorid mit Wasserdampf für die thermochemische Energiespeicherung im Niedertemperaturbereich vor [93]. Diese Anwendung erfordert jedoch deutlich geringere Reaktionstemperaturen als die Wärmetransformation industrieller Abwärme. Deshalb ist eine Analyse dieser Materialien im relevanten Temperatur- und Druckbereich notwendig.

Die thermodynamische Berechnung der Reaktionstemperaturen nach Gl. 2.18 ist in Tab. 4.1 zusammengestellt. Hierbei ist die Gleichgewichtstemperatur bei einem Wasserdampfpartialdruck von 100 kPa bestimmt worden. Diese soll im relevanten Temperaturbereich zwischen 100 °C und ca. 200 °C liegen. Die in Tab. 4.1 dargestellten Reaktionssysteme erfüllen dieses Kriterium. Wird nur der Feststoff berücksichtigt, so können energetische Speicherdichten zwischen 213 kWh m<sup>-3</sup> und 405 kWh m<sup>-3</sup> mit diesen Materialien erreicht werden. Wird zusätzlich der gasförmige Reaktant kondensiert und zum Speichervolumen

in Gl. 2.6 hinzugerechnet, so sinkt die Speicherdichte auf  $171 \text{ kWh m}^{-3}$  bis  $302 \text{ kWh m}^{-3}$ . Damit erfüllen alle Reaktionssysteme in Tab. 4.1 das Kriterium der hohen Speicherdichte.

Tabelle 4.1: Auswahl möglicher Reaktionssysteme. Berechnungen nach [13, 33, 35, 70].

Reaktionssystem	Quelle	$\vartheta_{\text{eq}}^{\text{a}}$ (°C)	$\Delta_{\text{R}}H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\rho_{\text{en}}^{\text{b}}$ (kWh m <sup>-3</sup> )	$\rho_{\text{en}}^{\text{c}}$ (kWh m <sup>-3</sup> )
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O / MgSO <sub>4</sub>	[11, 23, 93]	143	428	405	283
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O / CaSO <sub>4</sub>	[93]	116	114	213	171
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O / CuSO <sub>4</sub>	[11]	124	299	380	269
Na <sub>2</sub> S·2H <sub>2</sub> O / Na <sub>2</sub> S	[7, 86, 13]	146	148	334	258
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / MgCl <sub>2</sub>	[23]	203	400	430	302
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O / CaCl <sub>2</sub>	[23, 93]	124	361	393	276

<sup>a</sup> bei einem Wasserdampfdruck von 100 kPa.

<sup>b</sup> bezogen auf hydratisierten Feststoff bei einer Schüttdichte von 50 % der Feststoffdichte.

<sup>c</sup> bezogen auf alle Reaktanten, Wasser kondensiert, Feststoff bei 50 % der Feststoffdichte.

Die theoretischen Gleichgewichtslinien dieser ausgewählten Reaktionen sind in Abb. 4.2 aufgetragen. Anhand dieser Auftragung können erste Prozesspunkte der Reaktionssysteme für die Wärmetransformation definiert werden. Die Gerade, die sich in dem Graphen ganz rechts befindet, stellt die Dampfdruckkurve von Wasser dar. Links dieser Linie liegt Wasser gasförmig vor, rechts davon in flüssiger Phase. Damit begrenzt diese Linie die Prozessbedingungen der Materialien, da eine reversible Gas-Feststoff-Reaktion nur mit einem gasförmigen Reaktionspartner stattfinden kann. Die bereits diskutierte Gleichgewichtstemperatur bei einem Wasserdampfdruck von 100 kPa stellt die Hydratation und damit die Entladung des thermochemischen Speichers dar. Damit diese Reaktion ablaufen kann, müssen Prozessbedingungen gewählt werden, die sich in der Auftragung in Abb. 4.2 rechts der jeweiligen van't-Hoff-Linie befinden. Bei Calciumsulfat ist dieser Prozesspunkt bei 100 kPa sehr nah am Taupunkt von Wasserdampf. Dieser Punkt kann in der thermogravimetrischen Analyse nicht angefahren werden, sodass keine oder nur eine unvollständige Reaktion dieses Materials zu erwarten ist. Genauerem Aufschluss darüber liefern die experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 4.3.

Für die Rückreaktion, also die Dehydratation und damit die Beladung des Speichers, sind geringe Wasserdampfdrücke angesetzt. Auch für diese Reaktion muss die jeweilige Gleichgewichtslinie überschritten werden und somit müssen Prozessbedingungen links der van't-Hoff-Linien gewählt werden, damit die Dehydratation aus thermodynamischer Sicht ablaufen kann. Alle ausgewählten Materialien können hierbei unterhalb von 100 °C dehydratisiert werden, wenn der Wasserdampfdruck bei 4 kPa und darunter gehalten wird. Ob diese Temperatur jedoch ausreicht, um mögliche kinetische Hemmungen zu überwinden, muss ebenfalls experimentell geprüft werden.

Aus der theoretischen Untersuchung möglicher Reaktionssysteme für die chemische Speicherung und Transformation thermischer Energie bei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C können im Allgemeinen Salzhydrate als vielversprechende Materialien identifiziert werden. Anhand der Literaturrecherche und den thermodynamischen Berechnungen werden in dieser Arbeit die sechs Salze Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Kupfersulfat, Natriumsulfid, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid für die weitere Untersuchung ausgewählt.

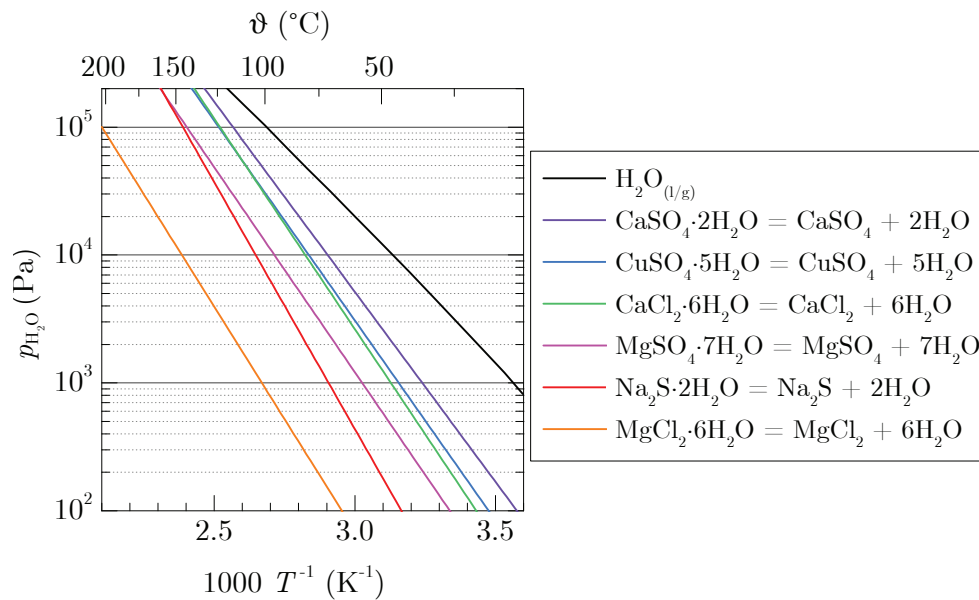


Abbildung 4.2: Theoretische Gleichgewichtslinien der ausgewählten Salzhydrate und Dampfdruckkurve des Wassers [8, 13, 33, 35, 70].

## 4.3 Experimentelle Ergebnisse

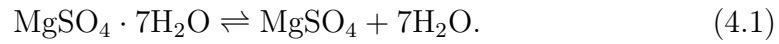
Die theoretischen Untersuchungen ergeben eine Auswahl von Salzen, die unter thermodynamischen Gesichtspunkten im relevanten Temperatur- und Druckbereich reagieren. Dies kann jedoch durch kinetische Hemmungen oder Nebenreaktionen eingeschränkt werden. Deshalb bedarf es experimenteller Untersuchungen zur Reversibilität der Reaktionen und den Reaktionstemperaturen. Dabei gilt es zu prüfen, ob eine Beladung des thermochemischen Speichers unter Wasserdampfausschluss bei einer tieferen Temperatur möglich ist, als dessen Entladung bei einem Wasserdampfdruck von 100 kPa. Dies ist eine erste Prüfung, ob die Reaktion eine Hysterese aufweist, die eine Wärmetransformation unmöglich macht.

### 4.3.1 Versuchsdurchführung

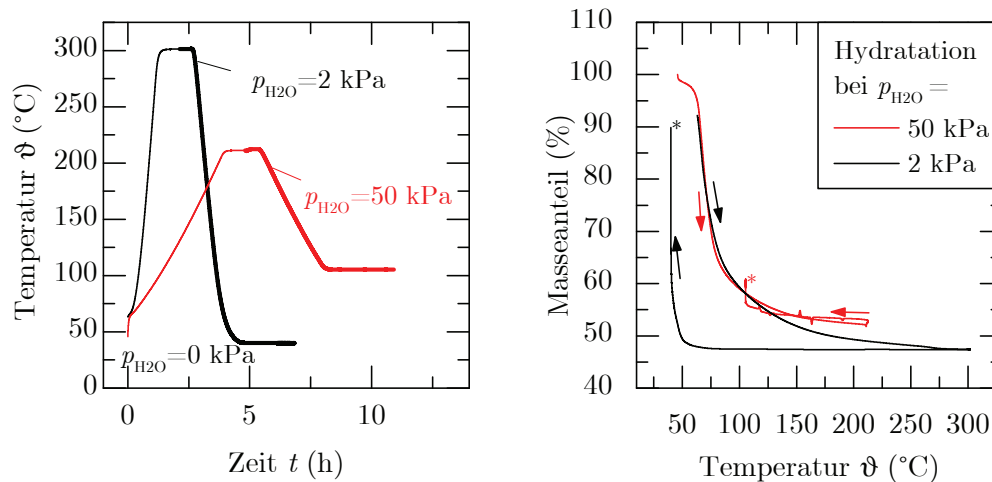
Die reversible Hydratation der Salze wird mittels thermogravimetrischer Analyse nach Abschnitt 3.1.1 durchgeführt. Alle verwendeten Materialien werden als analysenreine Ausgangsstoffe untersucht. In einem tiefen Aluminiumoxid-Tiegel werden ca. 10 mg des zu untersuchenden Salzes eingewogen und einem dynamischen Temperatur- und Dampfdruckprogramm ausgesetzt. Beispielhaft ist dies in Abb. 4.3a für zwei verschiedene Experimente des Reaktionsmaterials Magnesiumsulfat aufgetragen. Wie dort zu erkennen ist, wird die Probe zunächst auf eine Temperatur aufgeheizt, bei der eine vollständige Entwässerung in Stickstoffatmosphäre angenommen, eine Zersetzung des Materials jedoch ausgeschlossen werden kann. Diese liegt je nach Salz zwischen 200 °C und 350 °C. Anschließend wird Wasserdampf der Atmosphäre zugesetzt. Bei Abkühlung der Probe wird die Gleichgewichtslinie überschritten und die Hydratationsreaktion begünstigt. Der Fokus der Untersuchungen liegt auf der Reversibilität dieses Vorgangs. Wenn nötig, wird ein weiterer Zyklus mit dem gleichen Temperaturprogramm hinzugefügt. Die gewonnen Messdaten werden als prozentualer Massenanteil der Startmasse über der Temperatur aufgetragen.

### 4.3.2 Magnesiumsulfat

Im Niedertemperaturbereich (bis 60 °C) kann Magnesiumsulfat reversibel hydratisiert und damit potentiell für die saisonale thermochemische Energiespeicherung genutzt werden [11, 24]. Die erwartete Reaktionsgleichung ist hierbei



Bei der Dehydratation des Ausgangsstoffs Magnesiumsulfat-Heptahydrat entspricht dies einer Massenänderung auf 49 % der Startmasse. Aus thermogravimetrischen Experimenten bei einem Wasserdampfpartialdruck von 2 kPa kann dies bestätigt werden (Abb. 4.3b). Hierbei sinkt die Masse beim Aufheizen in Stickstoffatmosphäre auf 49 % der Startmasse und steigt beim Abkühlen unter Wasserdampfzugabe wieder.



(a) Temperaturprogramm, fett markiert: Anwesenheit von Wasserdampf.

(b) Massenverlauf, \*Endwert der Hydratation.

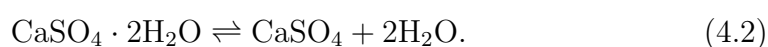
Abbildung 4.3: Experimentelle Daten des Stoffsystems  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{MgSO}_4$ . Dehydratation in Stickstoff, Hydratation bei gegebenem Wasserdampfpartialdruck.

Bei höherem Wasserdampfanteil und damit höherer Nutztemperatur des Wärmetransformationsprozesses findet die Hydratation jedoch nur unvollständig statt. Der Endwert bei der Rehydratation beträgt ca. 60 % der Startmasse,

sodass nur ein Umsatz von 0.22 erreicht wird. Zusätzlich weist diese Rückreaktion eine sehr geringe Reaktionsrate auf, da es fast 4 h dauert bis der Endwert erreicht ist. Da somit die Reaktion im relevanten Temperaturbereich nicht vollständig reversibel ist und dies die energetische Speicherdichte auf  $194 \text{ kWh m}^{-3}$  ( $\rho_{\text{en}}^{\text{b}}$  nach Tab. 4.1) absenkt, ist Magnesiumsulfat nur eingeschränkt für die thermochemische Energiespeicherung oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  nutzbar.

### 4.3.3 Calciumsulfat

Untersucht wird die Reaktion

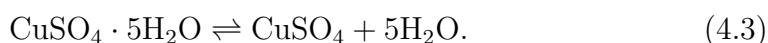


Ausgehend von Calciumsulfat-Dihydrat wird hierbei eine Masseänderung auf 79 % der Startmasse erwartet. Bei einer Temperaturerhöhung auf  $200^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom kann eine vollständige Entwässerung beobachtet werden (vgl. Abb. 4.4a).

Wie schon aus den thermodynamischen Daten in Abb. 4.2 zu entnehmen ist, kann die Hydrationsreaktion nur bei Prozessparametern nahe der Taulinie stattfinden. Daher kann bei einem Wasserdampfpartialdruck von  $20 \text{ kPa}$  die Rückreaktion nicht vollständig durchgeführt werden ohne eine Kondensation von Wasser im Messaufbau zu riskieren. Die Masse der Probe nimmt bei Hydrationsbedingungen nur um 5 % wieder zu (vgl. Abb. 4.4a), was der Bildung des Hemihydrats entspricht. Wenn nur diese Teilreaktion reversibel abläuft, sinkt die energetische Speicherdichte des Materials auf  $81 \text{ kWh m}^{-3}$  ( $\rho_{\text{en}}^{\text{b}}$  nach Tab. 4.1), wodurch auch Calciumsulfat nur sehr eingeschränkt für die thermochemische Energiespeicherung nutzbar ist.

### 4.3.4 Kupfersulfat

Der Ausgangsstoff im Experiment ist Kupfersulfat-Pentahydrat. Die hier erwartete reversible Reaktion ist



Aufgrund der erforderlichen experimentellen Einstellungen der Begleitheizungen startet die Messung bei einer Mindesttemperatur von  $50^\circ\text{C}$ . Deshalb fin-

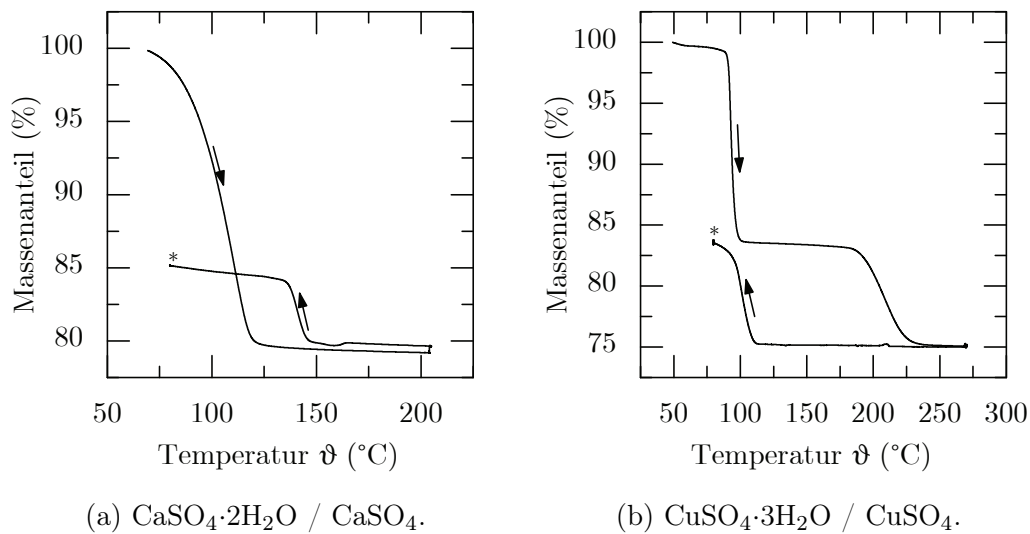


Abbildung 4.4: Dehydratation in Stickstoff und Hydratation bei einem Wasserdampfpartialdruck von 45 kPa, \*Endwert der Hydratation.

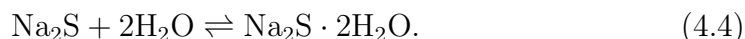
det schon vor Beginn der Messung die erste Dehydratation des Kupfersulfat-Pentahydrats statt, sodass das Trihydrat zum Startpunkt vorliegt. Diese Phase dehydratisiert bei Temperaturerhöhung in Stickstoff über eine Stufe, die in Abb. 4.4b bei 83 % der Startmasse zu erkennen ist. Dies entspricht dem Monohydrat. Bei 270 °C werden 75 % der Startmasse erreicht. Folglich liegt die Probe bei dieser Temperatur wasserfrei vor. Die Rückreaktion zeigt, dass auch Kupfersulfat bei den gegebenen Prozessparametern nicht vollständig reversibel hydratisiert werden kann. Hierbei wird bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45 \text{ kPa}$  eine Zunahme um 9 % der Anfangsmasse verzeichnet, was der Bildung des Monohydrats entspricht. Wird diese reversible Teilreaktion für die thermochemische Energiespeicherung genutzt, so beträgt die theoretische Speicherdichte  $230 \text{ kWh m}^{-3}$  ( $\rho_{\text{en}}^{\text{b}}$  nach Tab. 4.1).

Zusätzlich ist die Hysterese der Reaktion in Abb. 4.4b zu erkennen. Dabei erfolgt die Hydratation zum Monohydrat bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45 \text{ kPa}$  bei einer Onset-Temperatur von 108 °C, während die Dehydratation in reinem Stickstoff mindestens 193 °C erfordert. Folglich müsste die Beladung des thermochemischen Energiespeichers mit Kupfersulfat stets bei einer höheren Temperatur stattfinden als die Entladung, was eine Wärmetransformation mit diesem Material unmöglich macht.



### 4.3.5 Natriumsulfid

Der Ausgangsstoff bei diesem Reaktionsmaterial ist nach Herstellerangaben  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Dieses wird bei der thermogravimetrischen Untersuchung auf  $330^\circ\text{C}$  erhitzt und dabei entwässert. Bei dieser Temperatur wird der Stickstoffatmosphäre Wasserdampf zugemischt, sodass sich ein Partialdruck von ca. 45 kPa einstellt. Die erwartete Reaktionsgleichung lautet:

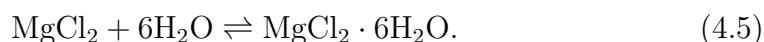


Das experimentelle Ergebnis beginnend mit der Hydratation ist in Abb. 4.5a aufgetragen. Bei der Abkühlung kann eine Massenzunahme um 75 % beobachtet werden. Die Dehydratation wird durch Änderung des umströmenden Gases zu reinem Stickstoff bei  $108^\circ\text{C}$  begünstigt. Das Erreichen der ursprünglichen Masse kann dabei jedoch nicht beobachtet werden. Nach diesem Experiment liegt im Tiegel kein Pulver mehr vor, es kann jedoch eine rötliche Verschmutzung beobachtet werden, die auf die Bildung von Polysulfiden unter Schwefelwasserstoffabgabe hindeutet [30, 79].

Obwohl das Reaktionssystem  $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  in einigen Publikationen für die saisonale thermochemische Energiespeicherung unterhalb von  $100^\circ\text{C}$  vorgeschlagen wird [7, 13], kann eine Zersetzung des Materials bei höheren Temperaturen nicht ausgeschlossen werden, weshalb auf eine weitere Untersuchung verzichtet wird.

### 4.3.6 Magnesiumchlorid

Magnesiumchlorid wird als wasserfreie Ausgangssubstanz eingewogen. Die erwartete Reaktion lautet:



Dabei ist mit einer Massenzunahme um 114 % zu rechnen. Die wasserfreie Probe wird bei  $200^\circ\text{C}$  in 50-prozentiger Wasserdampfatmosphäre auf unter  $100^\circ\text{C}$  abgekühlt (Abb. 4.5b). Hierbei kann eine Massenzunahme um mehr als 150 % verzeichnet werden. Bei erneutem Aufheizen in wasserfreier Atmosphäre wird eine Massenabnahme beobachtet, wobei die Masse jedoch unter das Startniveau (100 %) fällt. Auch Magnesiumchlorid kann sich bei Anwesenheit von

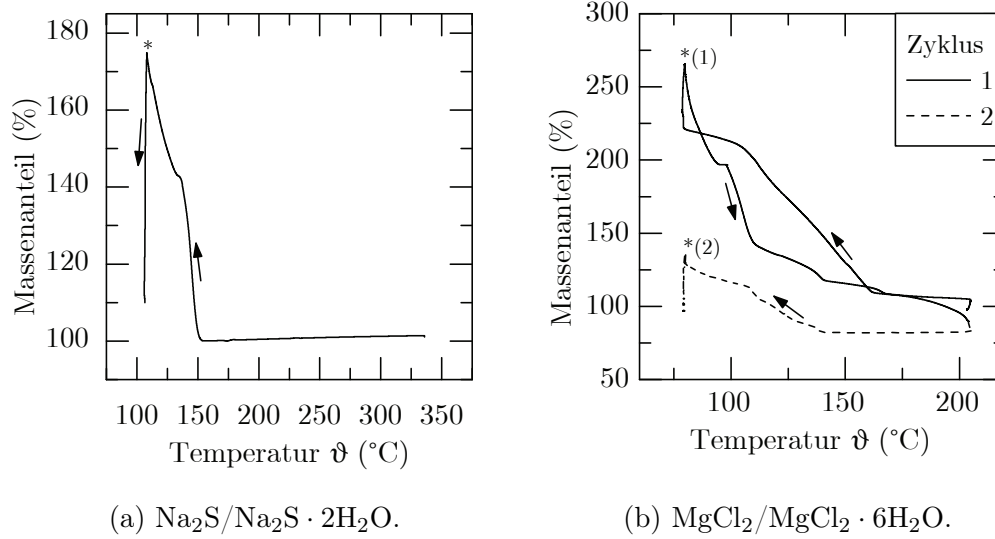
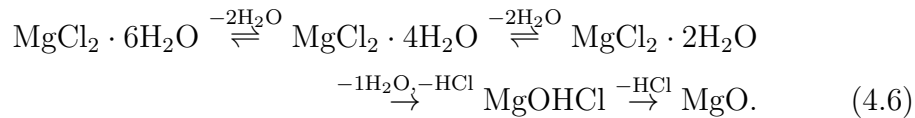


Abbildung 4.5: Dehydratation in Stickstoff und Hydratation bei einem Wasserdampfpartialdruck von 45 kPa, \*Endwert der Hydratation.

Wasser in folgenden Reaktionsschritten zersetzen [40]:



Die Temperatur, bei der die letzten zwei irreversiblen Zersetzungsschritte stattfinden, wird in der Literatur widersprüchlich beschrieben. Huang berichtet, dass die ersten beiden Dehydratationsschritte bis 108 °C bzw. 144 °C stattfinden und erst oberhalb dieser Temperatur die Zersetzungsreaktion beginnt [40]. Dem gegenüber stehen Publikationen, die eine reversible Dehydratation bis 130 °C [69] bzw. 150 °C [23] annehmen. Um zu untersuchen, ob die Reaktion im hier relevanten Temperaturbereich reversibel durchgeführt werden kann, wird das Hexahydrat in einem Ofen bei 2 K min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Bei 108 °C sowie 144 °C wird eine Probe entnommen, abgekühlt und in Methanol gelöst. Während Magnesiumchlorid vollständig löslich ist, sind das basische Magnesiumchlorid und das Oxid unlöslich. Bereits bei 108 °C kann ein Bodenkörper beobachtet werden. Die Probe, die bei 144 °C entnommen wird, zeigt einen deutlichen Niederschlag in der Lösung. Damit muss schon ab 108 °C von einer Zersetzung des Magnesiumchlorids ausgegangen werden, was dieses Material für den hier relevanten Temperaturbereich ausschließt.

### 4.3.7 Calciumchlorid

Ausgehend von Calciumchlorid-Anhydrat wird die folgende Reaktion untersucht



Dabei wird eine Massenzunahme bei der Hydratation um 97 % der Startmasse erwartet. Im Experiment zeigt Calciumchlorid eine vollständig reversible Hydratationsreaktion, wobei bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45 \text{ kPa}$  eine Zunahme um ca. 125 % der Anhydratmasse verzeichnet werden kann. Dies entspricht einem Hydrat mit  $7.7 \text{ mol H}_2\text{O} / \text{mol CaCl}_2$ . In Abb. 4.6 sind zwei Hydratationszyklen abgebildet, die sich in ihrer Massenzunahme während der Hydratation leicht unterscheiden. Die Endniveaus (100 % und 225 %) bleiben jedoch über die Zyklen gleich, was eine gute Reversibilität der Reaktion vermuten lässt. Die Dehydratation verläuft dabei stets bei tieferen Temperaturen als die Hydratation, was die Wärmetransformation mit diesem Reaktionssystem ermöglicht. Da eine Mehrstufigkeit der Reaktion beobachtet wird, kann nur eine detaillierte Analyse der einzelnen Reaktionsschritte Aufschluss über die möglichen Prozessbedingungen im Wärmetransformationsprozess geben.

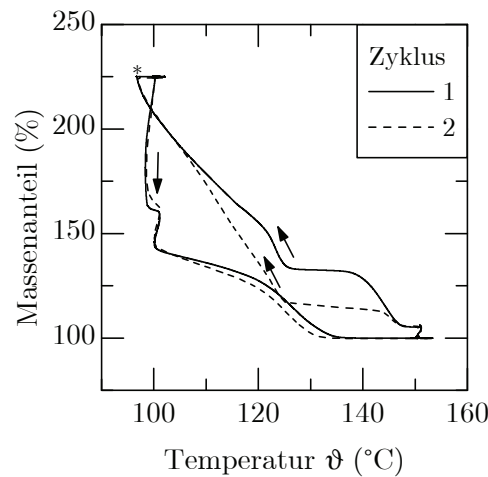


Abbildung 4.6: Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchungen zweier Hydratationszyklen von  $\text{CaCl}_2$ , \*Endwert der Hydratation (bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45 \text{ kPa}$ ), Dehydratation unter Aufheizen in Stickstoffatmosphäre.

## 4.4 Folgerungen

Im Folgenden werden die Materialien anhand der in Abschnitt 4.1 definierten Kriterien verglichen und ein Referenzsystem für die anschließenden Untersuchungen festgelegt. Aus der Literaturrecherche ergeben sich sechs Reaktionsmaterialien, die für die saisonale thermochemische Energiespeicherung vorgeschlagen werden und eine gute Verfügbarkeit aufweisen. Tabelle 4.2 stellt die experimentellen Untersuchungsergebnisse aus Abschnitt 4.3 zusammen.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Auswahl geeigneter Reaktionssysteme für die thermochemische Speicherung und Transformation thermischer Energie zwischen 100 °C und 200 °C. Die Reaktionstemperaturen sind Onset-Temperaturen des jeweils letzten Reaktionsschritts. Die Gefahrensymbole basieren auf der EU-Kennzeichnung [42].

Kriterium	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Reaktionstemperatur (°C)						
Dehydratation in N <sub>2</sub>	-	93	193	-	-	118
Hydratation ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45 \text{ kPa}$ )	105	145	108	149	-	125
Reversibilität	zu 22 %	zu 25 %	zu 20 %	nein	nein	ja
$\rho_{\text{en}}$ der reversiblen Reaktion (kWh m <sup>-3</sup> )	194	81	230	-	-	393
Gefahrensymbole			Xn, N	T, C, N	Xi	Xi

Nicht alle Reaktionstemperaturen können bestimmt werden, da die Reaktionen einiger Materialien direkt bei Beginn des Experiments oder bei Wechsel der Atmosphäre einsetzen. Eine ausgeprägte Hysterese kann nur für das Reaktionssystem Kupfersulfat/Wasser beobachtet werden, da es eine deutlich tiefere Hydratations- als Dehydratationstemperatur aufweist.

Die hier untersuchten Sulfate weisen in ihrer Reaktion mit Wasserdampf ein unvollständig reversibles Hydratationsverhalten auf. Da verschiedene Hydratstufen vorliegen können, ist die vollständige Hydratation nur für Prozessbedingungen sehr nah an der Dampfdruckkurve des Wassers begünstigt, was eine vollständige, reversible Gas-Feststoff-Reaktion mit diesen Materialien ausschließt. Natriumsulfid und Magnesiumchlorid weisen Nebenreaktionen auf, die zur Irreversibilität bei der Hydratation führen. Von den in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionen zeigt lediglich Calciumchlorid ein vollständig reversibles

Reaktionsverhalten zwischen 100 °C und 200 °C. Daher wird dieses Reaktionssystem für die weiteren Untersuchungen zur thermochemischen Speicherung und Transformation thermischer Energie als Referenzsystem ausgewählt und in Kapitel 5 detailliert untersucht.



## Kapitel 5

# Charakterisierung des Reaktionssystems $\text{CaCl}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$

Die Charakterisierung des Referenzmaterials Calciumchlorid beinhaltet drei Teile, die für die Parametrierung des Modells der Festbettschüttung notwendig sind. Der zunächst dargestellte Stand des Wissens zeigt, dass vor allem thermodynamische und kinetische Daten zum Reaktionssystem  $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$  weitgehend fehlen. Deshalb beinhaltet der erste Teil der Charakterisierung die experimentelle Analyse der Reversibilität und Thermodynamik der Reaktion. Diesen Untersuchungen liegen Daten aus einer studentischen Arbeit zu Grunde [89]. Neben der Kenntnis der Prozessbedingungen, unter denen die Reaktion reversibel ablaufen kann, ist die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit erforderlich. Hierzu wird ein Modell der effektiven Reaktionsrate gebildet. Abschließend erfolgen Untersuchungen der thermophysikalischen Eigenschaften des Materials, die essentiell für die Abbildung des Wärmeübergangs im Festbett sind. Teile dieses Kapitels sind in [63] publiziert.

Für die Untersuchungen wird analysenreines Calciumchlorid verwendet, um Nebenreaktionen ausschließen zu können. Der Funktionsnachweis erfolgt jedoch mit technisch reinem, grobkörnigerem Material, um eine technisch relevante Schüttung untersuchen zu können. Beide Materialien werden in diesem Kapitel miteinander verglichen.

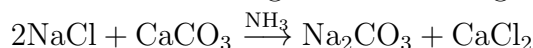
## 5.1 Stand des Wissens

Calciumchlorid ist ein weißes, geruchloses Salz, das sehr gut in Wasser löslich ist. Natürliche Vorkommen sind in Seewasser und Mineralquellen, aber auch in natürlichen Salzsolen [48] zu finden. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die Herstellung, Anwendungen und Eigenschaften des Salzes vor allem in Verbindung mit Wasser.

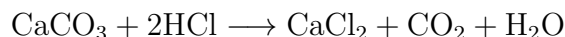
### 5.1.1 Herstellung

Calciumchlorid wird technisch nach verschiedenen Verfahren hergestellt [48]:

1. Aufbereitung natürlicher Salzsolen (z.B. in Kalifornien, USA), die eine Mischung verschiedener Chloride enthalten: Magnesium wird durch eine Fällungsreaktion abgetrennt, sodass eine konzentrierte Calcium- und Natriumchloridlösung zurückbleibt. Natriumchlorid fällt anschließend aus der wässrigen Lösung aus.
2. Calciumchlorid ist ein Nebenprodukt der Sodaherstellung nach dem Solvay-Verfahren. Dabei dient Ammoniak als Katalysator für die Reaktion von Natriumchlorid mit Calciumcarbonat. Bei der Rückgewinnung des Katalysators entsteht Calciumchlorid. Zusammengefasst lässt sich der Prozess mit der folgenden Gleichung darstellen:



3. Durch Fällungsreaktion von Calciumcarbonat in Salzsäure:



Die ersten beiden Herstellungsverfahren machen den Großteil der weltweiten Calciumchloridproduktion aus [48]. Dabei liegt zunächst eine wässrige Lösung des Salzes vor, die durch Verdampfen aufkonzentriert wird, bis sie als 30 %ige Lösung, als Dihydrat oder als wasserfreies Salz auf den Markt kommt.

### 5.1.2 Eigenschaften und Anwendungen

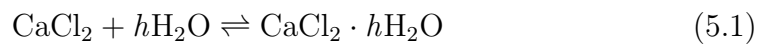
In Verbindung mit Wasser besitzt Calciumchlorid folgende Eigenschaften: starke Hygroskopie, sehr gute Löslichkeit, starke Taupunkterniedrigung und hohe



Lösungswärme [48]. Daher wird Calciumchlorid in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt [42, 79]:

- Streusalz zur Enteisung von Straßen und Gehwegen
- Trocknungsmittel in Exsikkatoren oder zur Trocknung von Wohnräumen
- Abbindebeschleuniger in Beton, Frostschutzmittel in Betonwaren und Rohziegeln
- Bindemittel für Straßenstaub und Kohlenstaub (im Bergbau)
- Lebensmittelzusatz

Viele dieser Anwendungen machen sich die Hydratationsreaktion des Salzes zunutze:



Welche Hydratstufe  $h$  erreicht und damit, wie viel Wasser in den Kristall eingelagert wird, hängt dabei vom Wasserdampfdruck und der Temperatur ab. Dabei kann sich das Hydrat im eigenen Kristallwasser auflösen, eine Eigenschaft, die auch als Deliqueszenz bezeichnet wird. Dieser Zustand tritt ein, wenn der Dampfdruck die Sättigungslinie bei der jeweiligen Temperatur überschreitet. In Abb. 5.1 ist diese Linie rot dargestellt. Demnach liegen die festen Hydrate nur bei niedrigeren Dampfdrücken und höheren Temperaturen vor.

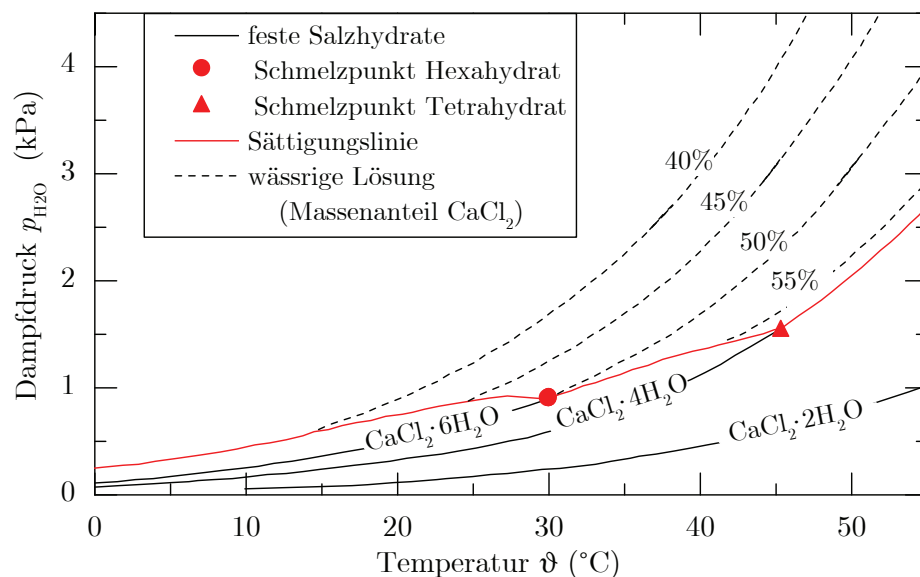


Abbildung 5.1: Sättigungsdiagramm von Calciumchloridlösungen [67].

$\text{CaCl}_2$  wird in zahlreichen Publikationen in seinen thermophysikalischen Eigenschaften und seiner Hydratationsreaktion beschrieben [6, 20, 30, 48, 52, 59, 67, 75]. In Tab. 5.1 sind die hier relevanten Daten zusammengefasst. Hierbei weist das Material mit steigender Hydratstufe eine sinkende Schmelztemperatur auf. Das Tetra- und das Hexahydrat des Calciumchlorids liegen im relevanten Temperaturbereich von 100 °C bis 200 °C flüssig vor.

Tabelle 5.1: Thermophysikalische Eigenschaften von  $\text{CaCl}_2$  und seinen Hydraten [48, 95].

	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Massenanteil $\text{CaCl}_2$ (%)	100	86.3	75.45	60.63	50.66
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	110.99	129.01	147.02	183.05	219.08
Schmelzpunkt (°C)	772	260	176	45	30
Dichte bei 25 °C ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2.22	2.24	1.85	1.83	1.72
Wärmekapazität ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	670	840	1170	1340	1420
Standardbildungs- enthalpie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-795.8	-1109.2	-1402.9	-2009.6	-2607.9

Basierend auf den Standardbildungsenthalpien können die Reaktionsenthalpien und die theoretischen Speicherdichten für die jeweilige Dehydratationsreaktion nach den Gleichungen 2.13 und 2.6 berechnet werden. Hierbei wird eine Standardbildungsenthalpie von Wasserdampf von  $-241.818 \text{ kJ mol}^{-1}$  verwendet [95]. In Tab. 5.2 sind die Reaktionsenthalpien für bekannte Hydratstufen zusammengefasst. Dabei wird ausschließlich das Volumen des hydratisierten Feststoffs berücksichtigt bei einer Schüttdichte, die 50 % der Feststoffdichte entspricht. Aufgrund der hohen theoretischen Speicherdichte wurde Calciumchlorid bereits von einigen Autoren als thermochemisches Speichermaterial vorgeschlagen [23, 28, 93].

Tabelle 5.2: Reaktionsenthalpien der Dehydratation von Calciumchloridhydraten und theoretische energetische Speicherdichten.

Reaktion	$\Delta_R H^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\rho_{\text{en}}^b$ (kWh m <sup>-3</sup> )
$\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{s})} + 1\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	71.6	172.6
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	123.5	215.8
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{s})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	246.5	342.3
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{s})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	361.2	393.9

<sup>b</sup> bezogen auf hydratisierten Feststoff bei einer Schüttdichte von 50 % der Feststoffdichte.

## 5.2 Analyse der Reversibilität und Thermodynamik der Reaktion

### 5.2.1 Versuchsdurchführung

Die Reaktion von Calciumchlorid und seinen Hydraten mit Wasserdampf wird mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Dabei werden sowohl isotherme als auch temperaturdynamische Messungen durchgeführt, wie sie schematisch in Abschnitt 3.1.1 beschrieben sind.

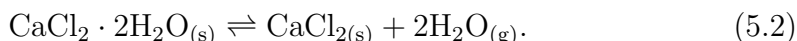
Für die folgenden Analysen werden Temperaturen zwischen 30 °C und 200 °C sowie Wasserdampfpartialdrücke zwischen 0 kPa und 96.5 kPa gewählt. Dynamische Messungen werden bei Heiz-/Kühlraten zwischen 0.2 K min<sup>-1</sup> und 5 K min<sup>-1</sup> durchgeführt.

Für die Untersuchungen in der Thermoanalyse wird das analysenreine Calciumchlorid der Firma Merck verwendet (CaCl<sub>2</sub> entwässert, gepulvert, rein 95 %). Es handelt sich hierbei um ein feinkörniges, weißes Pulver. Um eine vorzeitige Hydratation zu vermeiden, wird das Material im Trockenschrank bei 110 °C aufbewahrt.

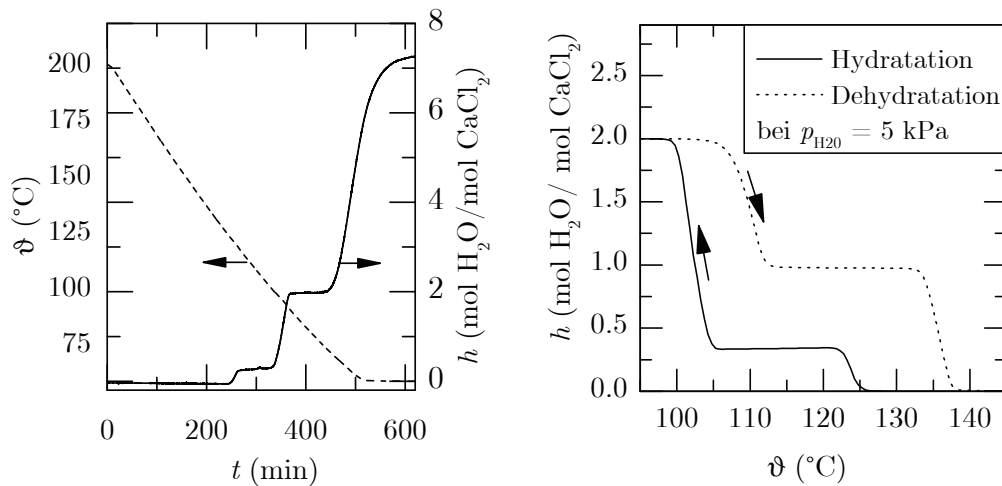
Die Untersuchungen im Reaktor werden mit Calciumchlorid-Dihydrat der Firma Macco Organiques durchgeführt. Die Bestandteile dieses grobkörnigeren Pulvers sind in der Tabelle A.1 im Anhang zu finden. Ein Vergleich der beiden analysierten Materialien erfolgt im Abschnitt 5.3.1.

### 5.2.2 Reversibilität

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben zeichnet sich Calciumchlorid durch seine starke Hygroskopie aus. Damit kann es je nach Temperatur und Wasserdampfdruck verschiedene Mengen an Wasser im Kristall aufnehmen und folglich verschiedene Hydratstufen  $h$  (nach Gl. 5.1) erreichen. Abb. 5.2a zeigt die aus der Massenänderung bestimmte Hydratstufe unter kontinuierlicher Abkühlung bei einem Wasserdampfpartialdruck von  $4.95 \pm 0.01 \text{ kPa}$ . Dabei sind drei Stufen im Verlauf der aufgenommenen Wassermenge sichtbar. Im ersten Schritt nimmt der Kristall  $0.3 \text{ mol H}_2\text{O/mol CaCl}_2$  auf. Dieses Hydrat wird im Folgenden mit  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  bezeichnet. Es kann im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass es sich hier um eine Reinstoffverbindung handelt und nicht um eine Mischung verschiedener Hydrate (vgl. Anhang A.3). Die nächste Hydratstufe enthält  $2 \text{ mol H}_2\text{O/mol CaCl}_2$  und ist als das Calciumchlorid-Dihydrat im Abschnitt 5.1 beschrieben. Bei weiterer Temperaturabsenkung tritt die Deliqueszenz des Salzes auf, denn das nächsthöhere Hydrat schmilzt bereits bei den vorliegenden  $70^\circ\text{C}$  im eigenen Kristallwasser. Diese wässrige Lösung wird so lange verdünnt, bis das thermodynamische Gleichgewicht dieses Sorptionsvorgangs erreicht ist. Bei einer Endtemperatur von  $60^\circ\text{C}$  und dem Wasserdampfpartialdruck von  $4.95 \text{ kPa}$  entspricht dies  $7.3 \text{ mol H}_2\text{O/mol CaCl}_2$ . Zwar ist die Dehydratation der wässrigen Lösung möglich, doch der Übergang in die flüssige Phase führt zu starken und teilweise irreversiblen Änderungen der Stoffparameter. Da ein thermischer Speicher reversible Vorgänge erfordert, beschränkt sich das im Folgenden untersuchte System auf die reine Gas-Feststoff-Reaktion:



Um die feste Form des Salzes beizubehalten, kann der Hydratationsvorgang nach der Bildung des Dihydrats thermisch limitiert werden. Die Dehydratation wird dann durch Temperaturerhöhung eingeleitet. Abbildung 5.2b zeigt diesen Vorgang anhand der Hydratstufe aufgetragen über der Temperatur bei einem Wasserdampfpartialdruck von  $5 \text{ kPa} \pm 0.05 \text{ kPa}$ . Ausgehend von  $145^\circ\text{C}$  findet unter Temperaturabsenkung der beschriebene Hydratationsvorgang bis zum Dihydrat statt. Bei ca.  $100^\circ\text{C}$  liegt das Salz zu  $100\%$  als Dihydrat vor. Wird nun die Temperatur wieder erhöht, beginnt die Rückreaktion. Hierbei ist jedoch eine andere Zwischenstufe, das Monohydrat, sichtbar. Insgesamt ist die



(a) Vollständige Hydratation  
( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 4.95 \text{ kPa}$ ).

(b) Hysterese der reversiblen Hydratation des Feststoffs.

Abbildung 5.2: Hydratstufen bei dynamischer thermogravimetrischer Messung von  $\text{CaCl}_2$ .

Reaktion damit zwar chemisch reversibel, sie weist jedoch eine Hysterese auf: Bildung und Zerfall der Hydratform sind nicht nur thermisch verschoben, sondern sie lassen auch verschiedene Zwischenprodukte erkennen. Dies wurde von Aristov et al. bei noch geringeren Dampfdrücken ( $\leq 4.2 \text{ kPa}$ ) ebenfalls beobachtet [3]. Die Autoren begründen diese Hysterese mit kinetischen Hemmungen aufgrund der Phasenübergänge im Dehydratationsprozess von Gas-Feststoff-Reaktionen. Zudem sind laut Aristov et al. die Temperatur- und Konzentrationsbereiche, in denen die Phasen stabil existieren, sehr eng. Davon ausgehend kann eine Hydratverbindung während der Reaktion stabil, metastabil oder gar nicht auftreten, je nach Prozessbedingungen und Vorbehandlung [3, 44].

Ein solches Reaktionsverhalten hat zwei Konsequenzen:

1. Die Reaktion kann nicht anhand einer einzigen Gleichgewichtslinie nach Gl. 2.18 beschrieben werden. Stattdessen muss insgesamt von einem dreistufigen Vorgang der Reaktion ausgegangen werden, mit den Hydratstufen  $\text{CaCl}_2 \cdot h\text{H}_2\text{O}$ ,  $h = 0, 0.3, 1, 2$ .
2. Bildung und Zerfall des Hydrats können nicht durch die gleichen van't-Hoff-Linien beschrieben werden. Folglich muss eine thermodynamische

Beschreibung der Einzelstufen für Hydratation und Dehydratation separat durchgeführt werden.

### 5.2.3 Thermodynamische Reaktionsbeschreibung

Unter welchen Bedingungen (hier: Temperatur und Wasserdampfpartialdruck) die einzelnen Reaktionsschritte der  $\text{CaCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Reaktion thermodynamisch möglich sind, lässt sich aus den in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Messungen bestimmen. Unter konstanten Heiz- bzw. Kühlraten werden hierfür die Onset-Temperaturen aller Reaktionsschritte bei Zerfall und Bildung der jeweiligen Hydrate ermittelt. In Abb. 5.3a ist die auftretende Hydratstufe während der Hydratation für verschiedene Wasserdampfpartialdrücke bei einer effektiven Kühlrate von  $-0.14 \text{ K min}^{-1} \pm 0.01 \text{ K min}^{-1}$  aufgetragen. Für alle Dampfdrücke

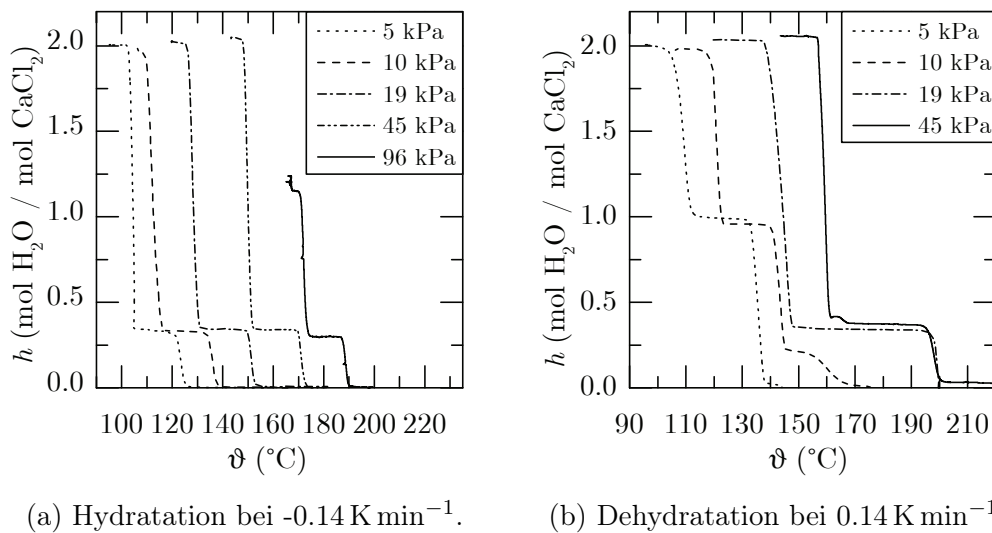


Abbildung 5.3: Hydratstufe von  $\text{CaCl}_2$  bei dynamischer thermogravimetrischer Messung in verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken.

ist die gleiche Zwischenstufe zu beobachten. Bei  $96 \text{ kPa} \pm 0.3 \text{ kPa}$  ist die Reaktion jedoch unvollständig, da hier eine Temperatur nahe an der inkongruenten Schmelztemperatur des Dihydrats nach Bakhuis Roozeboom [6] vorliegt, wodurch die auftretende Schmelze die Hydratation im Stoffübergang limitieren kann. Aus diesen Daten wird für jeden Dampfdruck eine extrapolierte Onset-Temperatur für den Beginn der Hydratation zu  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  und ausgehend von dieser Verbindung zum Dihydrat bestimmt. Da diese Onset-Temperatur

von der Kühlrate abhängt [36], werden niedrige Kühlraten durchgeführt und die Messungen mit verschiedenen Kühlraten ( $-0.27 \text{ K min}^{-1}$  bis  $-0.05 \text{ K min}^{-1}$ ) wiederholt. Aus diesen Daten lassen sich die Onset-Temperaturen auf eine Rate von  $0 \text{ K min}^{-1}$  extrapolieren (siehe Anhang A.7), wodurch eine Temperatur sehr nah am thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt werden kann. Die entsprechenden Temperaturen sind im van't-Hoff-Diagramm (Abb. 5.4) übernommen und liegen in dieser Auftragung auf einer Geraden, die mit Gl. 5.3 beschrieben werden kann:

$$\ln \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{10^5 \text{ Pa}} \right) = B + C \cdot \frac{1000}{T/\text{K}} \quad (5.3)$$

Dieser Zusammenhang beschreibt nun das experimentell ermittelte thermodynamische Gleichgewicht der einzelnen Reaktionsschritte (vgl. Abschnitt 2.3.2). Zusätzlich sind in der Abb. 5.4 Literaturdaten für Dampfdruckmessungen von  $\text{CaCl}_2$  aufgetragen. Insbesondere die Gleichgewichtslinie für das Dihydrat stellt eine wichtige Erweiterung der Daten dar, da sie in den Experimenten nicht aufgelöst werden kann.

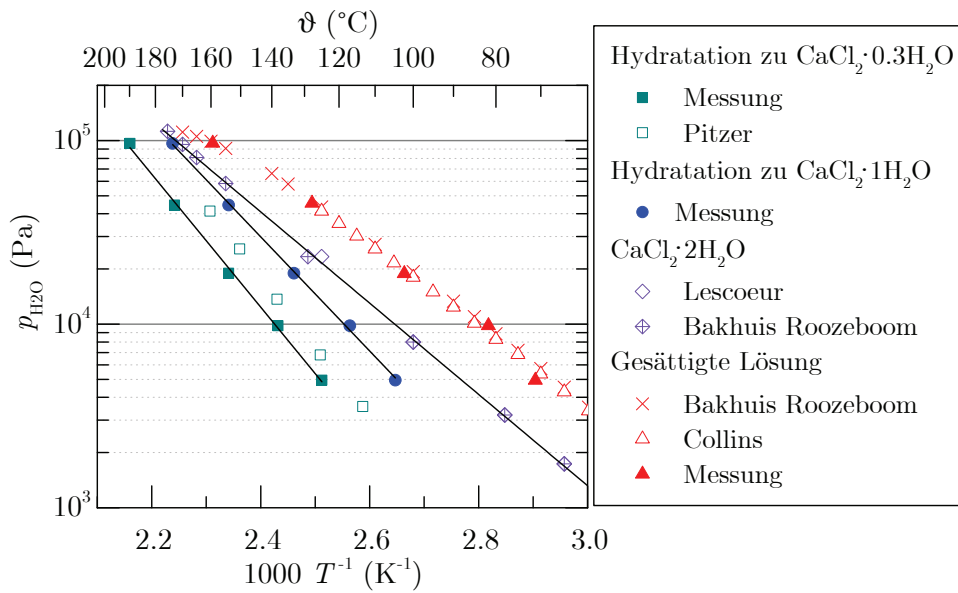


Abbildung 5.4: Linearisierte Van't-Hoff-Auftragung für die Hydratation von  $\text{CaCl}_2$  [6, 18, 54]

Insgesamt liegen für die Reaktion von wasserfreiem Calciumchlorid zu Dihydrat somit drei Teilreaktionen vor, die thermodynamisch in drei van't-Hoff-

Linien dargestellt werden. Die linearen Approximationen hierzu sind in Tab. 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Druck-Temperatur-Korrelationen für die Hydratation von  $\text{CaCl}_2$  und die Dehydratation von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nach Gl. 5.3.

Reaktion	$B$	$C$
$\text{CaCl}_2 + 0.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	17.917	-8.3359
$\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} + 0.7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	15.973	-7.1585
$\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.845	-5.7247
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}$	15.973	-7.1585
$\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$	16.568	-7.8599

Damit ergibt sich der entsprechende Temperatur-Druck-Bereich, innerhalb dessen die Gas-Feststoff-Reaktion reversibel durchgeführt werden kann. Zusätzlich ist in Abb. 5.4 der Grenzbereich eingezeichnet, der zum Schmelzen des Salzes im eigenen Kristallwasser und damit zu irreversiblen Veränderungen des Feststoffs führt. Dieser Vorgang ist gleichbedeutend mit der Bildung der gesättigten wässrigen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und findet an der Punkteschar statt, die sich ganz rechts in der van't-Hoff-Auftragung befindet. Der Vergleich zwischen den in dieser Arbeit bestimmten Werten und den Daten von Lescoer [54] und Bakhius Roozeboom [6] verdeutlicht die Genauigkeit dieser Methode der Bestimmung der Druck-Temperatur-Korrelationen.

Die Rückreaktion wird analog untersucht, indem das Calciumchlorid-Dihydrat eingewogen und bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken aufgeheizt wird (Abb. 5.3b). Hierbei können je nach Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre unterschiedliche Zwischenstufen des Hydrats beobachtet werden. Bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken ( $<10 \text{ kPa}$ ) liegt die Monohydratstufe vor, deren Beobachtung in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten steht [44, 23]. Bei Wasserdampfpartialdrücken von  $19 \text{ kPa}$  und darüber dehydratisiert Calciumchlorid-Dihydrat jedoch über die Zwischenstufe  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ , die über einen großen Temperaturbereich stabil ist. Bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ kPa}$  sind beide Zwischenstufen  $\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  zu erkennen. An dieser Stelle wird ersichtlich, wie komplex der Mechanismus der hier untersuchten Gesamtreaktion ist. Da für die Wärmetransformation die Beladung des ther-



mochemischen Speichers bei möglichst tiefen Temperaturen erfolgen soll, wird in dieser Arbeit für die Dehydratation der Fokus auf tiefe Drücke gelegt. Die ermittelten extrapolierten Onset-Temperaturen für die Dehydratation sind in Abb. 5.5 für Wasserdampfpartialdrücke von 5 kPa und 10 kPa aufgetragen. Ausgehend von allen Messdaten in Abb. 5.3b muss jedoch davon ausgegangen werden, dass auch bei der Dehydratation zwei Zwischenstufen ( $\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ ) auftreten. Da eine Auftrennung dieser Teilreaktionen bei Wasserdampfpartialdrücken unterhalb von 10 kPa weder beobachtet noch bisherigen Publikationen entnommen werden kann, wird in der vorliegenden Arbeit angenommen, dass die Gleichgewichtslinie für die vollständige Dehydratation alle Zwischenprodukte beinhaltet. Mit den Werten nach Lannung [52] kann damit wiederum eine Gerade für die Zerfallsreaktionen approximiert werden (Tab. 5.3).

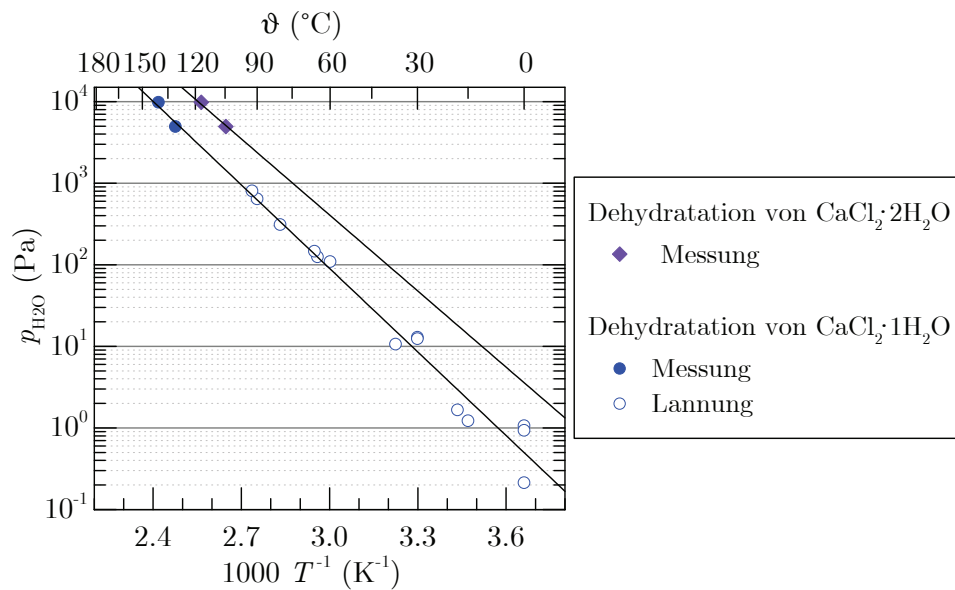


Abbildung 5.5: Linearisierte Van't-Hoff-Auftragung für die Dehydratation von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [44, 52].

## Folgerungen

Für die Anwendung des Reaktionssystems  $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$  als thermochemischer Speicher mit der Möglichkeit der Wärmetransformation kann aus der thermodynamischen Beschreibung eine erste theoretische Abschätzung des Potentials

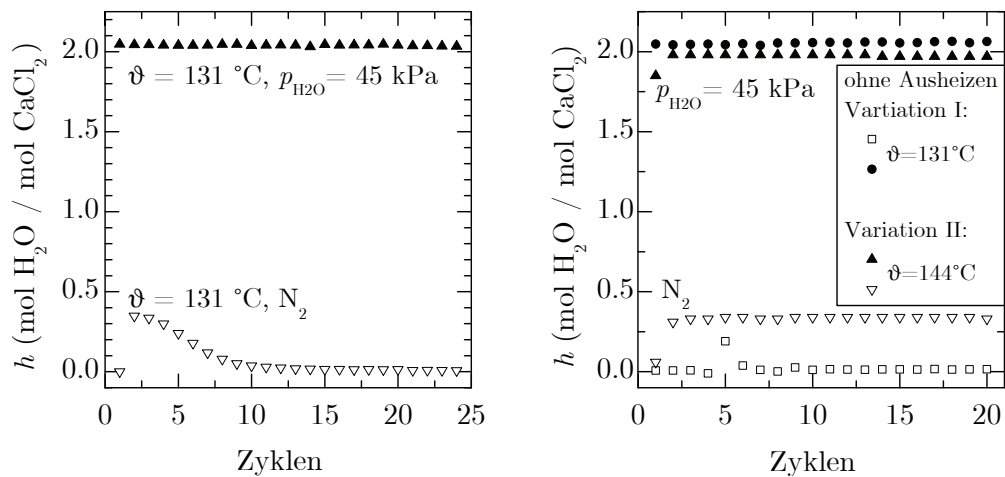
dieses Materials durchgeführt werden. Dabei spielt die hier beschriebene Dreistufigkeit der Hin- und Rückreaktion eine entscheidende Rolle, da stets alle Druck-Temperatur-Korrelationen nach Tab. 5.3 berücksichtigt werden müssen. Vorausgesetzt, dass der Wasserdampfdruck während der thermischen Beladung unterhalb von 5 kPa gehalten werden kann, muss zur Wärmeeinkopplung eine Mindesttemperatur von 129 °C bereitgestellt werden, damit die Reaktion bis zum wasserfreien Material abläuft. Kann dieser Druck weiter herabgesenkt werden, bspw. durch eine Kondensation bei tieferen Temperaturen oder durch Verdünnung mit trockener Luft, so können auch tiefere Beladungstemperaturen erreicht werden. Eine Kondensation bei Raumtemperatur (20 °C) entspricht einem Dampfdruck von 2.3 kPa, was eine Dehydratation bei mindestens 113 °C ermöglichen würde.

Für die Entladung des Speichers werden möglichst hohe Temperaturen angestrebt. Kann für die Hydratation ein Dampfdruck von 100 kPa bereitgestellt werden, so erzeugen die einzelnen Stufen auch verschiedene Entladungstemperaturen. Aufgrund der ersten Teilreaktion der Hydratation werden theoretisch 192 °C erreicht, während der letzte Reaktionsschritt bei 173 °C abläuft. Grundsätzlich kann auch die Entladungstemperatur durch Änderung des Wasserdampfdrucks beeinflusst werden. Jedoch schmilzt das Dihydrat bei einem Dampfdruck von über 110 kPa und Temperaturen oberhalb von 176 °C im eigenen Kristallwasser, was die reversible Nutzung der Gas-Feststoff-Reaktion verhindert.

Folglich kann im Wärmetransformationsprozess mit der Gesamtreaktion nach Gl. 5.2 aus thermodynamischer Sicht von einer Dehydratation bei ca. 113 °C und einer Hydratation bei ca. 173 °C ausgegangen werden. Diese Temperaturdifferenz von 60 K kann jedoch nur eingeschränkt für die Wärmetransformation genutzt werden. Ob die Reaktion bei diesen Bedingungen mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit stattfindet und welche Temperaturdifferenz für die Wärmeübertragung notwendig ist, kann letztlich nur durch Experimente im Labormaßstab und deren Simulation anhand eines ausreichend detaillierten Modells geklärt werden.

### 5.2.4 Zyklenbeständigkeit

Zusätzlich zum Nachweis der prinzipiellen Reversibilität der Hydratationsreaktion ist auch die Untersuchung der Zyklenstabilität des Speichermaterials notwendig. Hierfür werden isotherme Messungen in der Thermoanalyse durchgeführt, bei denen alternierend Wasserdampf zur Atmosphäre zugegeben oder entfernt wird. Bevor die Hydratation beginnt, wird die Probe bei ca. 200 °C aufgeheizt, um sie vollständig zu dehydratisieren. In Abb. 5.6a sind die erreichten Hydratstufen während der Zyklierung bei einer Temperatur von 131 °C aufgetragen. Gleich im ersten Zyklus hydratisiert das Salz vollständig zum Dihydrat. Über die Zyklen bleibt der Umsatz der Hydratation konstant, jedoch liegt bei der ersten Dehydratation die Verbindung mit 0.3 mol H<sub>2</sub>O/mol CaCl<sub>2</sub> vor. Diese zerfällt allmählich während der folgenden Zyklen, sodass ab dem zehnten Zyklus vollständig zwischen dem Anhydrat und dem Dihydrat zyklisiert werden kann. Insgesamt ist der Umsatz somit über 25 Zyklen vollständig und stabil, sodass keine Beeinträchtigung der Reaktion über diese Zyklenzahl nachweisbar ist.



(a) Mit vorangegangenem Ausheizen bis 200 °C. (b) Ohne vorangegangenes Ausheizen.

Abbildung 5.6: Hydratstufe während isothermer Zyklierung nach Gl. 5.1, Volle Symbole: Hydratation bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45$  kPa, Leere Symbole: Dehydratation in reiner N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Bei dem Experiment kann jedoch beobachtet werden, dass metastabiles  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  die vollständige Dehydratation hemmen kann. Diese Eigenschaft des Salzhydrats spielt insbesondere bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit und im Laborreaktor eine wichtige Rolle und wird deshalb im Folgenden anhand der Zyklenmessungen diskutiert.

### Metastabilität

Wird bspw. bei  $131^\circ\text{C}$  auf das vorherige Ausheizen der Probe verzichtet, so endet die Dehydratation beim Anhydrat, wie es in Abb. 5.6b, Variation I zu beobachten ist. Die Reaktion läuft in den folgenden Zyklen ohne sichtbare Degradation in beide Richtungen vollständig ab. Der Zeitraum für die vierte Dehydratation ist doppelt so lang wie für die anderen Dehydratationen, was dazu führt, dass im folgenden (5.) Zyklus die Zwischenstufe nur teilweise zerfällt. Diese Änderung hat jedoch keinen Einfluss auf die folgenden fünfzehn Zyklen. Die Dehydratationsbedingungen haben allerdings einen großen Einfluss auf das Auftreten der metastabilen Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ . Dies wirft die Frage auf, ob sich  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  auch stabilisieren lässt. Wird der gleiche Versuch ohne Ausheizen bei  $144^\circ\text{C}$  durchgeführt (Abb. 5.6b, Variation II), so zerfällt die Zwischenstufe nicht, sondern bleibt über zwanzig Zyklen bestehen und senkt somit den Gesamtumsatz. Die Stabilität des 0.3-Hydrats kann folglich sowohl thermisch als auch zeitlich über die Dehydratation beeinflusst werden. Dies ist eine Tatsache, die Lannungs Vermutung stützt, verschiedene Zustände der Hydrate seien auf „strukturelle Unvollkommenheiten der Anhydridkristalle“ zurückzuführen [53].

Trotz der komplexen Vorgänge metastabiler Phasen lässt sich Calciumchlorid reversibel und stabil über mehr als zwanzig Zyklen zum Dihydrat umsetzen.

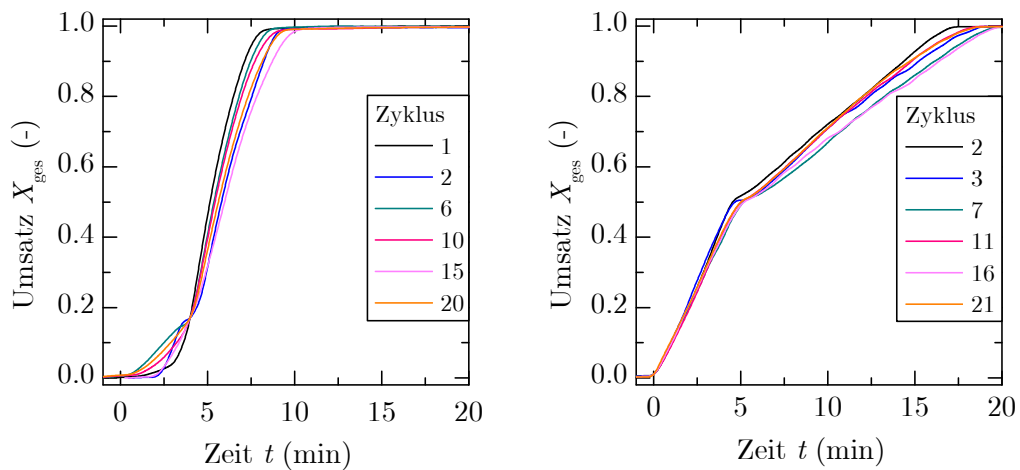
### Kinetische Effekte während der Zyklierung

Um den Einfluss der Zyklierung auf die Pulver zu untersuchen, werden die Proben in Hinblick auf die Partikelgrößenverteilung vor und nach zwanzig Reaktionszyklen untersucht. Hierbei zeigt Tab. 5.4, dass die mittlere Partikelgröße nach der Zyklierung größer ist als davor. Dies weist auf eine Agglomeration der Partikel hin. Die Partikelgrößenverteilungen sind im Anhang A.6 zu finden.

Tabelle 5.4: Mittlere Partikelgröße vor und nach zwanzig Reaktionszyklen für  $\text{CaCl}_2$  (Merck).

mittlere Partikelgröße $d_m$ ( $\mu\text{m}$ )	
unbehandelt	15
zykliert	74

Trotz dieser Zunahme der Partikelgröße gilt die Zyklenstabilität auch im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie die Abbildungen 5.7a und 5.7b zeigen. Hier ist der Umsatz über die Zeit für Hydratation und Dehydratation für das Zyklenexperiment bei  $131^\circ\text{C}$  ohne Ausheizen (Abb. 5.6b, Variation I) aufgetragen. Eine leichte Schwankung der Umsatzkurven über die Zyklen ist vor allem im Hinblick auf die Stabilität des 0.3-Hydrats zu beobachten. Dennoch kann gezeigt werden, dass auch nach zwanzig Zyklen trotz Agglomeration keine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt.



(a) Hydratation bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45 \text{ kPa}$ . (b) Dehydratation in reiner  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

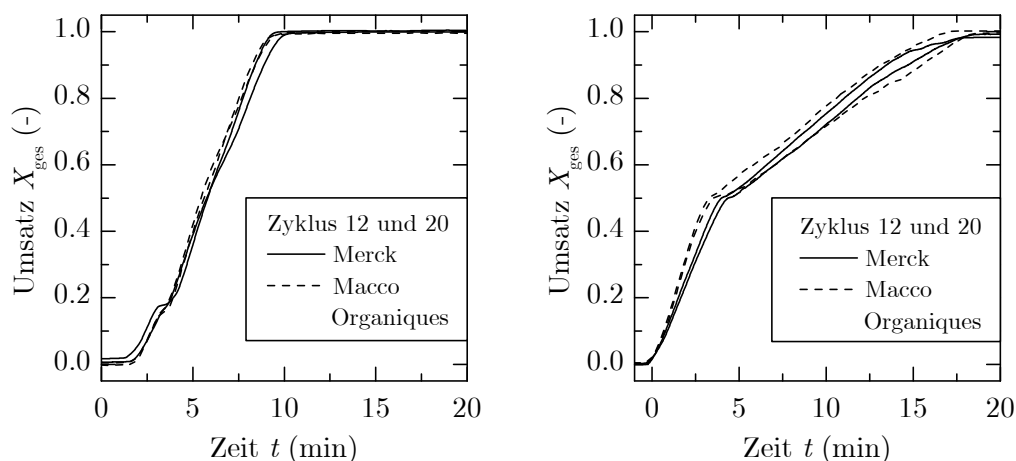
Abbildung 5.7: Umsatz während isothermer Zyklierung nach Gl. 5.1 bei  $131^\circ\text{C}$ .

## 5.3 Analyse der Reaktionsgeschwindigkeit

### 5.3.1 Vergleich der verwendeten Materialien

Für die Untersuchungen in der Thermoanalyse wird analysenreines Calciumchlorid-Anhydrat der Firma Merck verwendet. Bei diesen Untersuchungen ist es wichtig, dass reines Calciumchlorid vorliegt und somit Reaktionen anderer Stoffe ausgeschlossen werden können. Da dieses Material jedoch sehr kleine Partikel aufweist (vgl. Abschnitt 5.2.4), die in einer Schüttung zu einem großen Druckverlust führen, wird im Reaktor das grobkörnigere, technisch reine Calciumchlorid-Dihydrat der Firma Macco Organiques verwendet. Dieses weist eine mittlere Partikelgröße von  $188\text{ }\mu\text{m}$  auf. Zum Vergleich werden beide Salze in der Thermoanalyse bei  $131\text{ }^\circ\text{C}$  zyklert.

Die Umsatzverläufe der Hydratation und Dehydratation einiger Zyklen sind den Abbildungen 5.8a und b dargestellt. Die verschiedenen Ausgangsmaterialien zeigen hierbei vergleichbare Umsatzverläufe und folglich auch nahezu gleiche Reaktionsraten. Die Variation zwischen zwei Zyklen ein und desselben Materials ist dabei meist größer als der Unterschied zwischen den beiden Materialien. Folglich ist die Parametrierung des kinetischen Modells eines Materials auch für das andere gültig.



(a) Hydratation bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 45\text{ kPa}$ .

(b) Dehydratation in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Abbildung 5.8: Umsatz während isothermer Zyklierung verschiedener Ausgangsmaterialien bei  $131\text{ }^\circ\text{C}$ .

Da die Reaktionsgeschwindigkeit beider Materialien gleich ist, wird das analysenreine Material im Folgenden kinetisch untersucht, um ein allgemeingültiges Modell zu erhalten.

### 5.3.2 Modellbildung

Im Folgenden wird die Geschwindigkeit der reversiblen Hydratationsreaktion von Calciumchlorid anhand effektiver kinetischer Parameter nach dem Ansatz in Abschnitt 2.3.3 modelliert. Ziel ist es eine Beschreibung zu finden, die die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Druck und Temperatur wiedergibt und somit die Grundlage für die Reaktormodellierung bildet. Dabei spiegelt das Modell die Approximation der empirischen Daten wider, ohne eine Aussage über die zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge zu treffen. Wie in Abschnitt 2.3.3 erläutert, kann die Reaktionsgeschwindigkeit einer Gas-Feststoff-Reaktion mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dX}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(X) \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{eq}}} - 1\right)^m. \quad (5.4)$$

Diese Formulierung gilt für die Hydratation, da hier der Gasdruck höher als der Gleichgewichtsdruck bei gegebener Temperatur ist. Die Rückreaktion findet nur bei Drücken unterhalb des Gleichgewichtsdrucks statt, sodass für die Druckabhängigkeit analog  $(1 - p/p_{\text{eq}})^m$  verwendet wird. Somit werden vier Parameter für die Beschreibung der Reaktionsrate benötigt:  $A_0$ ,  $E_a$ ,  $m$  sowie die Funktion  $f(X)$ . Wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, kann die Gesamtreaktion (Gl.5.2) in drei Schritte unterteilt werden. Für jede dieser Teilreaktionen müssen daher sowohl für die Hydratation als auch für die Dehydratation diese vier Parameter bestimmt werden.

Mit Ausnahme des ersten Zyklus, ändert sich der Verlauf der Umsatzkurven über die Zyklen nicht (siehe Abschnitt 5.2.4). Da sich der erste Zyklus jedoch von den folgenden maßgeblich unterscheidet, wird bei den Untersuchungen der Reaktionsrate eine Vorbehandlung des Materials durchgeführt. Dabei durchläuft die Probe einen Hydratations-Dehydratations-Zyklus bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Somit findet die Parameteridentifikation der Modellgleichungen für die Reaktionsrate erst ab dem zweiten Zyklus statt.

### 5.3.3 Dehydration

Da der Gleichgewichtsdampfdruck  $p_{\text{eq}}$  temperaturabhängig ist, hat der Druckterm  $(1 - p/p_{\text{eq}})^m$  bei der Bestimmung des Arrheniusterns  $A_0 \exp(-\frac{E_a}{RT})$  stets auch einen Einfluss auf die Reaktionsrate. Um diese Effekte trennen zu können, wird das kinetische Triplet ( $A_0$ ,  $E_a$  und  $f(X)$ ) der Dehydratationsreaktion zunächst anhand von Experimenten bestimmt, bei denen der Druckterm gleich eins gesetzt werden kann. Dies ist der Fall, wenn die Atmosphäre, die die Probe umgibt, das Reaktionsgas (hier: Wasserdampf) nicht enthält. Folglich wird die Dehydratation zunächst anhand von Messungen parametrisiert, die in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden. Die Parametrierung erfolgt anschließend anhand von Daten bei einem konstanten Umsatz („isoconversional Method“ [26, 94]). Anschließend erfolgt die Bestimmung des Druckterms aus Messdaten in Wasserdampfatmosphäre. Insgesamt wird basierend auf den Empfehlungen des ICTAC Kinetics Committees vorgegangen [94]:

1. Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie aus dem „Arrhenius-plot“ ( $\ln(dX_i/dt)$  über  $1/T$ ) anhand der Rate bei 50 % des Umsatzes für jeden Reaktionsschritt ( $X_{i,50}$ ). Wird die Gl. 5.4 logarithmiert, so ist die Steigung der Geraden in dieser Auftragung proportional zur scheinbaren Aktivierungsenergie.
2. Bestimmung des Terms  $f(X)$  aus der Auftragung  $dX/dt \cdot \exp(E_a/RT)$  über den Umsatz.
3. Berechnung des Frequenzfaktors  $A_0$  aus dem y-Achsenabschnitt des Arrheniusplots unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Größen.
4. Ausgehend von Messdaten, bei denen die Dehydratation mit Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre stattfindet, wird die Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Gasdruck aus der Auftragung  $\ln(dX_{i,50}/dt) - \ln(A_0) - \ln(f(X_i)) + E_a/RT$  über  $\ln(1 - p/p_{\text{eq},i})$  ermittelt. Der Exponent  $m$  ist in dieser Auftragung die Steigung der sich aus den Punkten ergebenden Gerade.

Folglich werden zunächst die Parameter des Arrheniusterns und der scheinbare Mechanismus der Dehydratation in wasserfreier Atmosphäre bestimmt.



Diese Größen werden anschließend für die Dehydratation unter Anwesenheit von Wasserdampf übernommen und somit die Druckabhängigkeit der Dehydratation parametrisiert.

## Versuchsdurchführung

Zunächst werden Proben des  $\text{CaCl}_2$ -Dihydrats von Raumtemperatur bis zur vollständigen Dehydratation in reiner Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Bei unterschiedlichen Heizraten (0.4, 0.8, 2.4, 4.2, 5.7, 6.2 K/min) findet eine Verschiebung der Dehydratationsreaktion statt. Je höher die Heizrate desto höher ist die Starttemperatur der Reaktion [39]. Dadurch kann die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate abgeleitet werden. Zusätzlich werden dynamische Messungen bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken (5, 10, 19 und 44 kPa) durchgeführt. Dazu wird  $\text{CaCl}_2$  zunächst kontrolliert bei einer Abkühlkurve hydratisiert, um anschließend in der gegebenen Atmosphäre unter konstanter Heizrate wieder zu dehydratisieren. Schematisch ist das Temperaturprofil im van't-Hoff-Diagramm (Abb. 5.9) aufgetragen. Alle Approximationen werden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm Origin<sup>®</sup> durchgeführt.

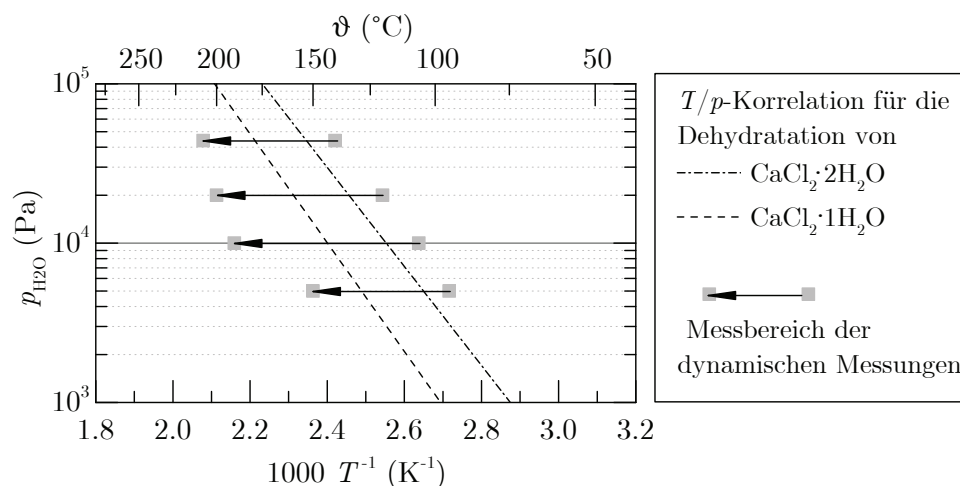
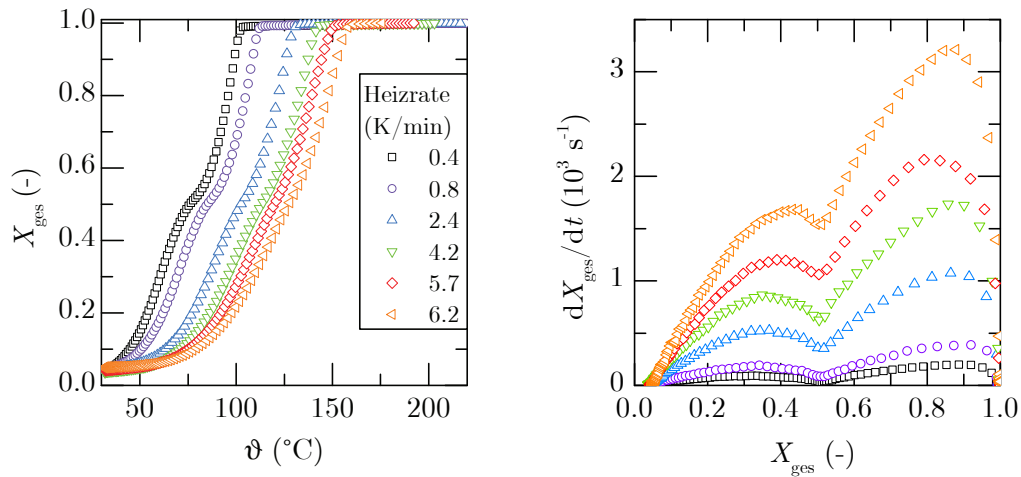


Abbildung 5.9: Temperaturbereiche der dynamischen Messungen der Dehydratation unter Wasserdampf-atmosphäre.

## Ergebnisse und Diskussion

Wird  $\text{CaCl}_2$ -Dihydrat bei konstanten Heizraten in Stickstoffatmosphäre dehydriert, ergeben sich die Umsatzverläufe in Abb. 5.10a. Anhand der Auftragung über die Proben­temperatur ist ersichtlich, wie sich der Dehydrationsprozess bei höheren Heizraten zu höheren Temperaturen verschiebt. Der Differenzenquotient mit der Zeit liefert die Reaktionsrate. In Abb. 5.10b ist diese über den Gesamtumsatz aufgetragen. In dieser Auftragung hat die Reaktionsrate ein lokales Minimum bei  $X_{\text{ges}} = 0.5$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt folglich nach dem ersten Dehydratationsschritt ab, um anschließend wieder anzusteigen. Zusätzlich ist aus den thermodynamischen Untersuchun-



(a) Umsatz der Dehydratation über der Temperatur.

(b) Reaktionsrate der Dehydratation über den Gesamtumsatz.

Abbildung 5.10: Thermogravimetrische Messung der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat zu Anhydrat in Stickstoffatmosphäre bei verschiedenen Heizraten.

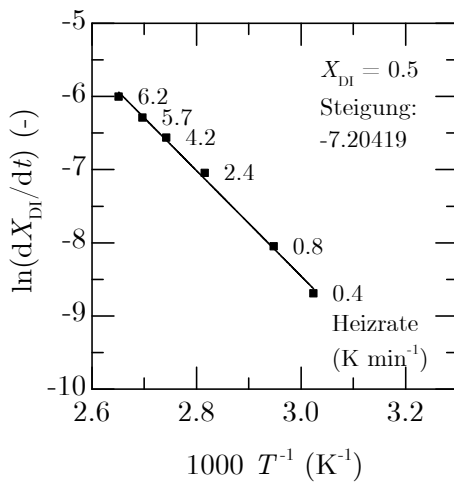
gen in Abschnitt 5.2.3 bekannt, dass bei  $X_{\text{ges}} = 0.85$  eine weitere Stufe beginnt, die in Abb. 5.10b nicht zu erkennen ist. Somit werden die Umsatzkurven in die folgenden drei Teile unterteilt:

- $0 \leq X_{\text{ges}} \leq 0.5$ : Dehydratation I ( $X_{\text{DI}}$ )
- $0.5 < X_{\text{ges}} \leq 0.85$ : Dehydratation II ( $X_{\text{DII}}$ )
- $0.85 < X_{\text{ges}} \leq 1$ : Dehydratation III ( $X_{\text{DIII}}$ )

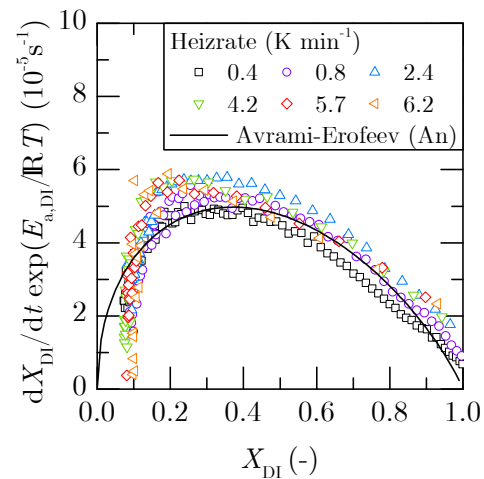
Wie in Abschnitt 5.2.3 erläutert, können die drei Reaktionsschritte der Dehydratation mit zwei Zerfallslinien dargestellt werden (vgl. Abb. 5.5). Es wird folglich angenommen, dass DII und DIII thermodynamisch an der gleichen Linie stattfinden, da dies sowohl aus den Messungen in Abschnitt 5.2.3 als auch aus Abb. 5.10b hervorgeht. Mit diesem Ansatz wird die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate abgebildet.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise der Parametrierung der kinetischen Gleichung für die Dehydratation des ersten Reaktionsschritts beschrieben. Dabei erfolgt die Auswertungsreihenfolge anhand der zuvor beschriebenen Schritte.

1.) Für  $X_{\text{DI}} = X_{\text{DII}} = X_{\text{DIII}} = 0.5$  der dynamischen Messungen in reiner Stickstoffatmosphäre wird der Arrheniusplot aufgetragen. Abbildung 5.11a zeigt dies für den ersten Dehydratationsschritt der Reaktion von  $\text{CaCl}_2$ -Dihydrat zu -Monohydrat (DI). Die gemessenen Punkte können in guter Näherung durch eine Geraden mit der Steigung  $-7.2\text{K}$  approximiert werden, woraus sich für diesen Reaktionsschritt eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $59.9\text{ kJ mol}^{-1}$  ergibt.



(a) Arrheniusplot.



(b) Approximation für  $f(X_{\text{DI}})$ .

Abbildung 5.11: Graphen zur Bestimmung des kinetischen Triplets der ersten Dehydratationsstufe.

2. und 3.) Der sigmoidale Verlauf der Umsatzkurven bis  $X_{\text{ges}} = 0.5$  (vgl. Abb. 5.10a) ist charakteristisch und deutet auf einen entsprechenden Mecha-

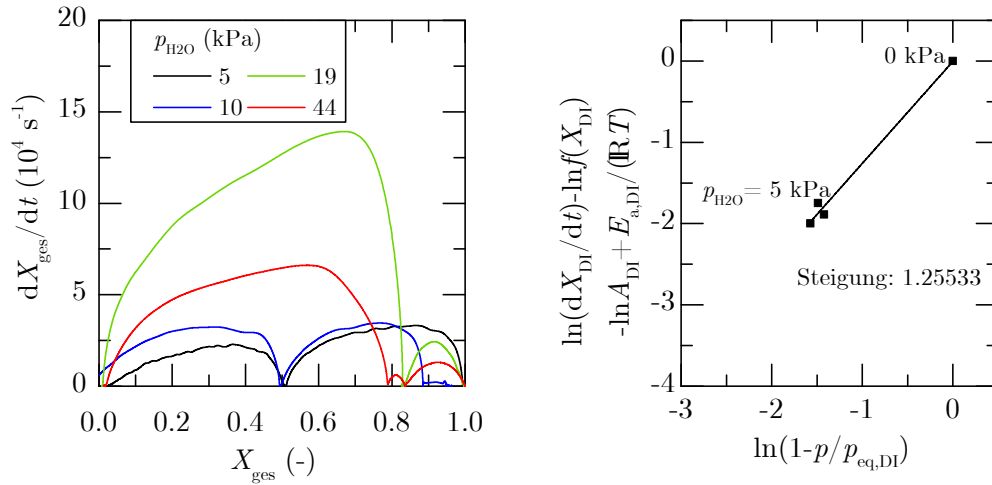
nismus hin. Aus der Gl. 2.19 mit  $h(p, p_{\text{eq}}) = 1$  und  $f(X)$  nach Avrami-Erofeev [27] folgt:

$$\frac{dX}{dt} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = A_0 \cdot n(1 - X)(-\ln(1 - X))^{\left(\frac{n-1}{n}\right)}. \quad (5.5)$$

Die nicht-lineare Approximation nach Gl. 5.5 ergibt für den ersten Reaktionsschritt der Dehydratation DI in Abb. 5.11b die Parameter  $A_0 = 6.056 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und  $n = 1.866$ . Äquivalent wird für die anderen Reaktionsschritte vorgegangen, wobei sich der zweite Reaktionsschritt durch eine nahezu konstante Rate bei steigendem Umsatz auszeichnet. Damit kann angenommen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für diesen Schritt unabhängig vom Umsatz ist ( $f(X_{\text{DII}}) = 1$ ). Anders verhält es sich mit dem dritten Teil der Dehydratationsreaktion. Hier bricht die Rate gegen Ende der Reaktion stark ein. Dieses Verhalten lässt sich am besten mit der Funktion  $f(X_{\text{DIII}}) = (1 - X_{\text{DIII}})^{1/3}$  (Ordnung 1/3) abbilden. Näheres zu den letzten beiden Reaktionsschritten ist im Anhang A.8.1 zu finden.

4.) Zur Bestimmung des Exponenten im Druckterm  $\left(1 - \frac{p}{p_{\text{eq},i}}\right)^m$  wurden dynamische Dehydratationsmessungen bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken zwischen 5 kPa und 50 kPa durchgeführt. Abbildung 5.12a zeigt die Reaktionsrate dieser Dehydratationsexperimente über den Umsatz. Die Form der Kurve hängt stark von der die Probe umgebenden Atmosphäre ab. Bei geringem Wasserdampfpartialdruck (5 kPa) sinkt die Reaktionsrate bei 50 % des Umsatzes auf null, wie es auch bei den Experimenten in wasserfreier Stickstoffatmosphäre zu beobachten ist (Abb. 5.10b). Die bisherige Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit ist folglich auf diesen Dampfdruck übertragbar. Liegt ein höherer Wasseranteil im Gas vor, kommt ein weiteres lokales Minimum der Rate bei ca. 89 % des Gesamtumsatzes hinzu. Ab 19 kPa Wasserdampf in der Atmosphäre weist die Dehydratation einen völlig anderen Verlauf der Rate auf. Lediglich bei einem Umsatz von 0.85 sinkt die Rate auf null. Dieser Umsatz entspricht der Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ . Folglich hat der Anteil an Wasserdampf in der Gasphase einen starken Einfluss auf die Zwischenprodukte und damit auf den Mechanismus der Reaktion. Es ist davon auszugehen, dass die in Stickstoffatmosphäre bestimmten Funktionen für  $f(X_i)$  nur für  $p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 5 \text{ kPa}$  angewendet werden können. Dies entspricht den relevanten Prozessbedingungen für die Dehydratation des thermochemischen Energiespei-

chers, allerdings mit entsprechend eingeschränktem Gültigkeitsbereich. Zudem muss für einen Wasserdampfpartialdruck von 0 kPa der logarithmierte Druckterm  $\ln(1 - \frac{p}{p_{\text{eq},i}})$  null ergeben. In der Auftragung in Abb. 5.12b kommt somit für ein gültiges Modell nach Gl. 5.4 für die Dehydratation noch der Punkt (0,0) hinzu. Somit kann der Exponent des Druckterms aus der linearen Approximation dieser Punkte bestimmt werden.



(a) Reaktionsrate über Gesamtumsatz. (b) Bestimmung des Druckexponenten von DI.

Abbildung 5.12: Einfluss des Wasserdampfanteils in der Atmosphäre auf die Reaktionsrate der Dehydratation, dynamische Experimente bei einer Heizrate von  $0.14 \text{ K min}^{-1}$ .

## Zusammenfassung und Validierung

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat wird für alle drei Reaktionsschritte nach Gl. 5.4 modelliert. Die Auftragungen für die Teilreaktionen DI und DII sind im Anhang A.8 zu finden. Die daraus bestimmten Größen sind für alle Reaktionsschritte in Tab. 5.5 zusammengefasst. Dieses Modell bildet die Reaktionsgeschwindigkeit der thermogravimetrischen Experimente zum einen in Abhängigkeit der Probertemperatur für verschiedene Heizrampen in Stickstoffatmosphäre sehr gut ab (Abb. 5.13a). Zum anderen ist auch die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment

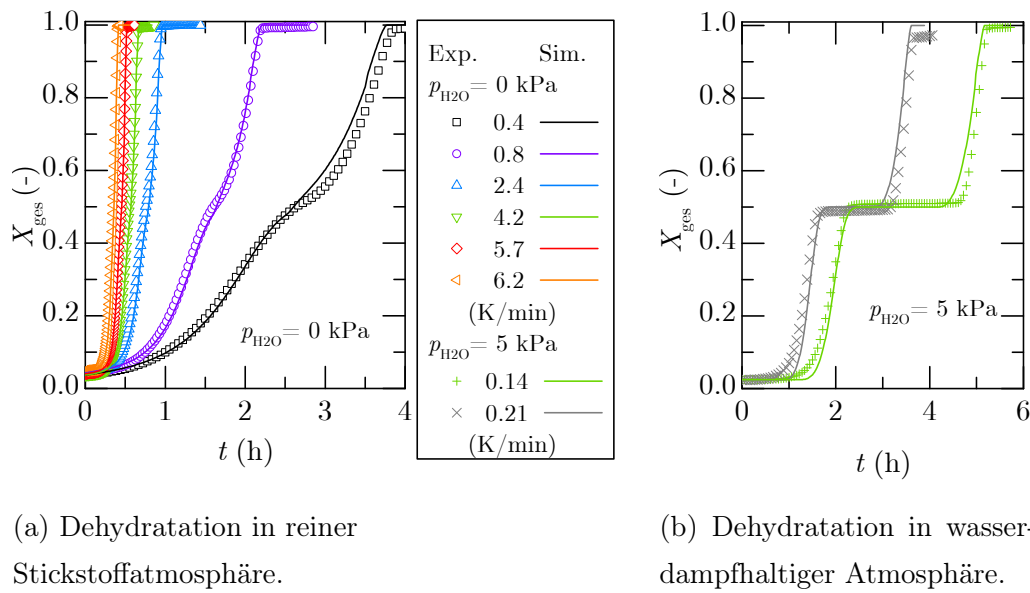


Abbildung 5.13: Vergleich von Messungen und Modell für die Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat anhand des Gesamtumsatzes über der Zeit.

bei Variation des Wasserdampfpartialdrucks sehr gut, wie in Abb. 5.13b zu sehen ist. Der Übergang zwischen den einzelnen Teilreaktionen ist so gewählt, dass der nächste Reaktionsschritt startet, sobald der vorangegangene Schritt zu 95 % abgeschlossen ist. Das hier beschriebene kinetische Modell für die Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat ist, wie bereits erläutert, nur für Wasserdampfpartialdrücke bis 5 kPa gültig.

Tabelle 5.5: Modellparameter für die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat nach Gl. 5.4.

Reaktions- schritt	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A_0$ (s <sup>-1</sup> )	Modell: $f(X)$	$m$
DI	59.90	$6.06 \cdot 10^5$	An ( $n=1.87$ ): $n(1-X_i)(-\ln(1-X_i))^{\frac{n-1}{n}}$	1.26
DII	74.62	$2.03 \cdot 10^7$	F0: 1	1.57
DIII	65.79	$2.85 \cdot 10^6$	F0.3: $(1-X_i)^{0.3}$	1.52

### 5.3.4 Hydratation

Die Rückreaktion und damit die thermische Entladung des Speichers soll bei erhöhten Dampfdrücken und damit bei höheren Temperaturen erfolgen. Auch hier wird die Modellierung anhand der Parametrierung der Gl. 5.4 durchgeführt, wobei für die Hydratationsreaktion stets Wasserdampf in der Atmosphäre vorhanden sein muss und somit das kinetische Triplett nicht ohne Kenntnis des Druckterms  $(p/p_{\text{eq},i} - 1)^m$  bestimmt werden kann. Da der Gleichgewichtsdampfdruck eines Reaktionsschritts  $p_{\text{eq},i}$  temperaturabhängig ist, muss der Druckexponent  $m$  zunächst aus isothermen Experimenten bestimmt werden. Damit unterscheidet sich das Vorgehen für die Parametrierung des kinetischen Modells der Hydratation von dem der Dehydratation. Es kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. Die Funktion  $f(X)$  wird an isotherme Messdaten angepasst.
2. Bestimmung des Druckexponenten  $m$  aus isothermen Experimenten mit unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken. Dabei wird nach Friedman [26] aus jeder Messung der gleiche Umsatz eines einzelnen Reaktionsschritts verwendet ( $X_i = 50\%$ ). Somit sind die ersten beiden Terme in Gl. 5.4 konstant. Wird  $\ln(dX_{i,50}/dt)$  über  $\ln(p/p_{\text{eq},i} - 1)$  aufgetragen, ergibt sich  $m$  aus der Steigung der Geraden.
3. Aus dem modifizierten Arrheniusplot für dynamische Hydratationsreaktionen bei verschiedenen Dampfdrücken kann die effektive Aktivierungsenergie und der effektive Frequenzfaktor abgeleitet werden. Dabei wird

der zuvor bestimmte Druckterm berücksichtigt und somit  $\ln(dX_i/dt) - \ln(h(p, p_{\text{eq},i}))$  über  $1/T$  aufgetragen. Die Steigung der Geraden in dieser Auftragung entspricht  $-E_a/R$ , der y-Achsenabschnitt  $\ln(f(X_{i,50})) + \ln(A_0)$ . Aus den zuvor bestimmten Parametern lassen sich somit die Parameter  $E_a$  und  $A_0$  ermitteln.

### Versuchsdurchführung

$\text{CaCl}_2$  wird bei  $162^\circ\text{C}$  isotherm hydratisiert, wobei Wasserdampfpartialdrücke von 76.7, 79.0, 84.4 und 97.2 kPa aufgebracht werden. Außerdem werden mehrere isotherme Reaktionszyklen bei  $131^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei die Hydratation bei einem Wasserdampfpartialdruck von 44.5 kPa abläuft. Zusätzlich zu den isothermen Experimenten wird die Hydratation bei Wasserdampfpartialdrücken von 5, 10, 19, 45 und 96 kPa unter Abkühlung ( $-0.14 \text{ K min}^{-1}$ ), also in einem dynamischen Temperatursegment, durchgeführt (Abb. 5.3a). Hierbei ist der Vorteil der dynamischen Messung, dass die Reaktion sehr nah am thermodynamischen Gleichgewicht untersucht werden kann. In Abb. 5.14 sind die Messbereiche aller Experimente dargestellt.

Auch in der folgenden Auswertung werden alle Approximationen mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in Origin<sup>®</sup> durchgeführt.

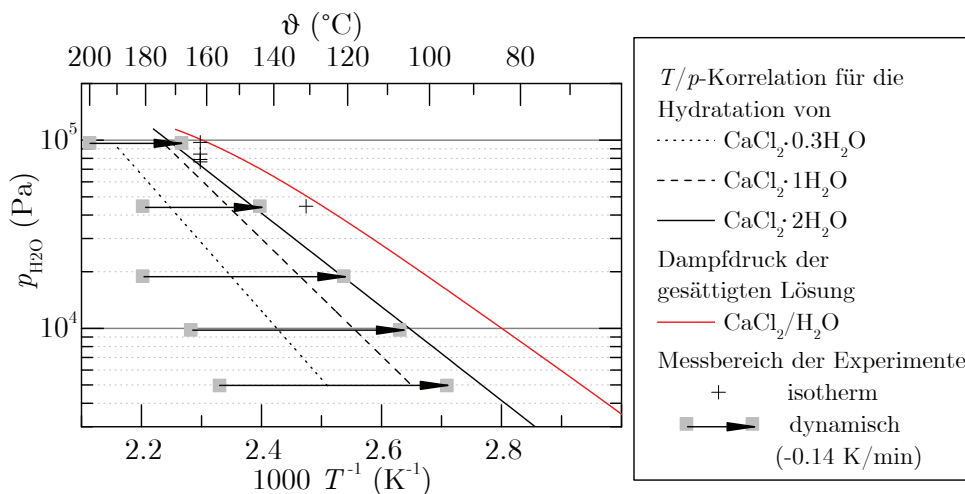
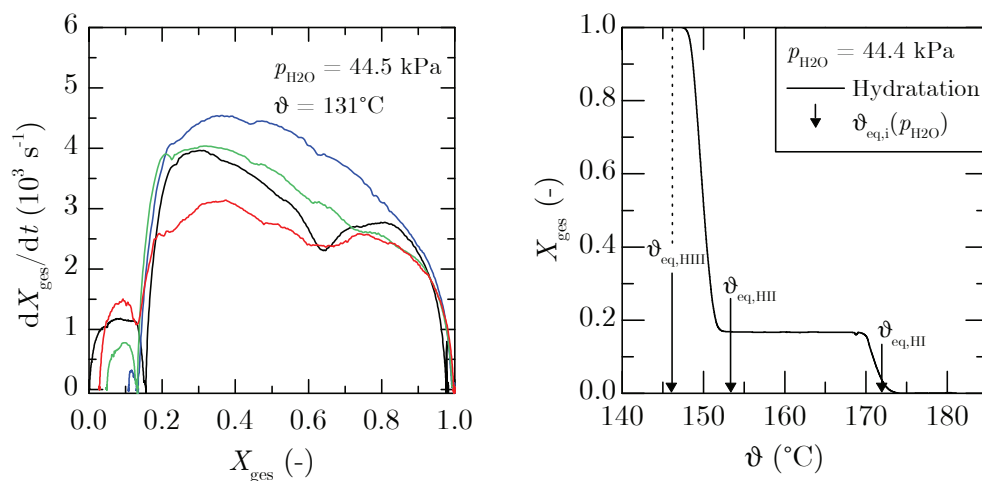


Abbildung 5.14: Temperaturbereiche der dynamischen und isothermen Messungen der Hydratation.



## Ergebnisse und Diskussion

In der thermodynamischen Untersuchung der Hydratation (Abschnitt 5.2.3) wird die Dreistufigkeit dieser Reaktion nachgewiesen. Dieses Verhalten wird auch an der Reaktionsrate der isothermen Hydratation bei 131 °C nochmals deutlich. Die schwarze Kurve in Abb. 5.15a zeigt den Verlauf der Reaktionsrate über den Umsatz, wobei das Salz zu Beginn der Reaktion vollständig dehydriert und zum Ende vollständig hydratisiert vorliegt. Aufgrund des metastabilen Charakters des Hydrats, das 0.3 mol H<sub>2</sub>O/mol CaCl<sub>2</sub> enthält, kann es in Zyklusversuchen dazu kommen, dass das Salz nicht vollständig entwässert wird (siehe auch Abschnitt 5.2.4). In Abb. 5.15a sind die Reaktionsraten einiger solcher Hydratationen mit unterschiedlichen Startwerten im Umsatz aufgetragen. Von der schwarzen Linie über die rote und grüne bis hin zur blauen



(a) Reaktionsrate bei isothermer Hydratation über dem Gesamtumsatz bei verschiedenen Startwerten.

(b) Gesamtumsatz bei dynamischer Hydratation über der Temperatur, Reaktionstemperaturen nach Tab. 5.3.

Abbildung 5.15: Isotherme und dynamische Hydratation von CaCl<sub>2</sub>.

liegt ein immer höherer Startwert der Hydratationsreaktion vor. Dies hat eine große Auswirkung auf den Verlauf der Reaktionsrate. Während die Reaktion bei Startumsätzen nahe null einen klar dreistufigen Verlauf zeigt (schwarze und rote Kurve), scheint sie bei einem Startwert von  $X_{\text{ges}} = 0.15$ , also bei vorliegendem CaCl<sub>2</sub>·0.3 H<sub>2</sub>O, in einem Schritt bis zum vollständigen Umsatz abzulaufen (blaue Linie). Somit ist der Verlauf der Rate abhängig vom Umsatz

beim Start der Hydratationsreaktion. Bei einem solchen Verhalten ist die kinetische Modellierung sehr komplex, denn streng genommen kann die Separation von temperatur-, umsatz- und druckabhängigen Termen, wie in Gl. 5.4, nicht angenommen werden [73].

Bei dynamischen Messungen, d.h. bei Hydratation während einer Kühlrampe kann ein ähnliches Reaktionsverhalten beobachtet werden. Bei diesen Messungen startet die Kühlrampe bei hohen Temperaturen, sodass trotz Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre eine Hydratation ausgeschlossen werden kann. Dies ist beispielhaft für die Hydratation bei einem Wasserdampfpartialdruck von 44.4 kPa in Abb. 5.15b aufgetragen. Sinkt die Temperatur unter die Hydratationslinie (Tabelle 5.3), findet der erste Reaktionsschritt statt und es bildet sich die Phase, die 0.3 mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol  $\text{CaCl}_2$  enthält ( $X_{\text{ges}} = 0.15$ ). Bei weiterer Abkühlung folgt die weitere Hydratation, wobei keine klaren Stufen ausbilden werden. Für HI und HII erfolgt die Reaktion bei Unterschreitung der van't-Hoff-Linie. HIII läuft jedoch bis zum vollständigen Umsatz ab, ohne dass hierfür die jeweilige Gleichgewichtslinie unterschritten ist. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass der Reaktionsmechanismus der Gesamtreaktion sehr komplex ist und insbesondere von Druck, Temperatur und Vorbehandlung des Materials abhängt.

Die detaillierte Unterscheidung dieser Reaktionsmechanismen ist mit hohem experimentellen Aufwand verbunden und geht weit über die Zielsetzung in dieser Arbeit hinaus. Es wird dennoch ein Modell erstellt, das die wichtigsten kinetischen Effekte der Reaktion abbildet, um die makroskopischen Vorgänge in einem Festbettreaktor analysieren zu können. Für die Modellierung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit wird daher die Dreistufigkeit der Reaktion angenommen, da diese sowohl bei den thermodynamischen Untersuchungen als auch bei den kinetischen Untersuchungen der Hydratation nachgewiesen sind. Somit erfolgt die Einteilung der Einzelstufen äquivalent zur thermodynamischen Beschreibung (5.2.3) wie folgt:

- $0 \leq X_{\text{ges}} \leq 0.15$ : Hydratation I ( $X_{\text{HI}}$ )
- $0.15 < X_{\text{ges}} \leq 0.5$ : Hydratation II ( $X_{\text{HII}}$ )
- $0.5 < X_{\text{ges}} \leq 1$ : Hydratation III ( $X_{\text{HIII}}$ )

Die Schritte der Parametrierung sind im Folgenden für den ersten Hydratationsschritt erläutert.

1.) Aus den isothermen Daten wird die Abhängigkeit der Rate vom Reaktionsumsatz approximiert. Die Funktion  $f(X_i)$  ergibt sich hierbei aus der Auftragung der Reaktionsrate über den Umsatz (Abb. 5.16a).  $f(X_{HI})$  wird aufgrund des sigmoidalen Verlaufs äquivalent zur Dehydratation mit dem Avrami-Erofeev-Ansatz beschrieben, wobei die Rate bei  $X_{HI} \approx 0.5$  ein Maximum aufweist. Das Modell An mit  $n = 4.73$  bildet dieses Verhalten am besten ab. Für die Reaktionsschritte HII und HIII wird eine Reaktion erster Ordnung angenommen, da hier aufgrund des komplexen Reaktionswegs keine genauere Angabe möglich ist.

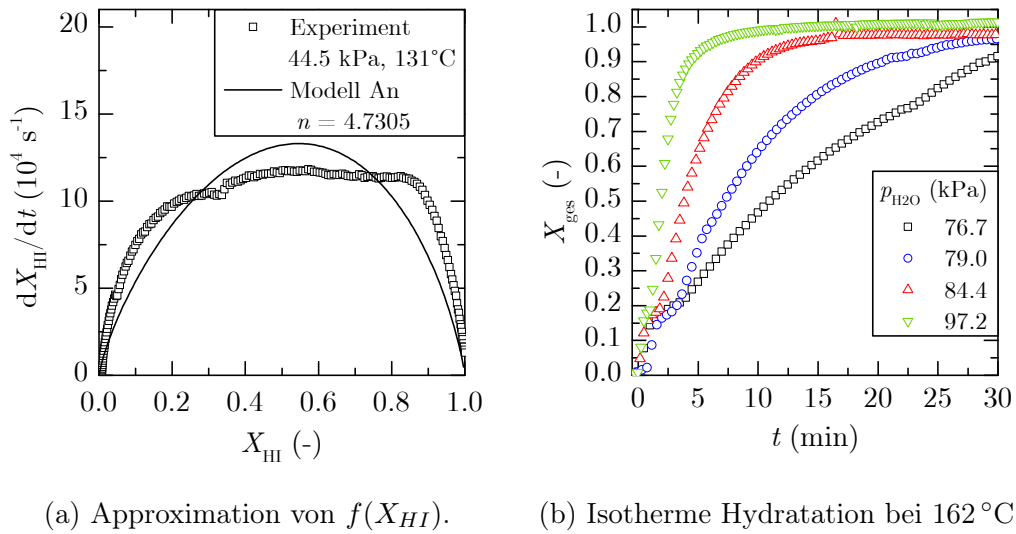
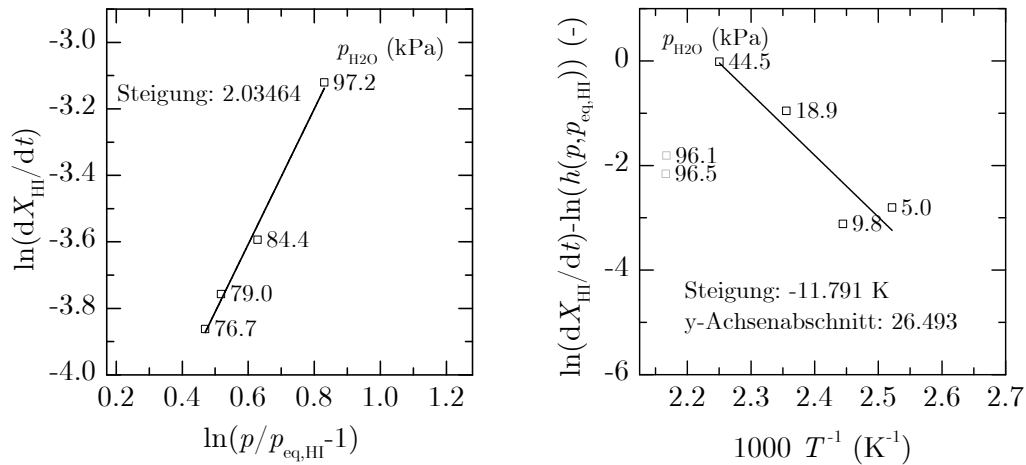


Abbildung 5.16: Scheinbarer Reaktionsmechanismus HI und Abhängigkeit der Hydratation vom Wasserdampfpartialdruck.

2.) Im nächsten Schritt der Parametrierung des kinetischen Modells wird der Drucktermexponent  $m$  aus den isothermen Messungen (Abb. 5.16b) bestimmt. In diesen Experimenten ist der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit sichtbar: je höher der Dampfdruck, desto schneller ist die Reaktion bei gleicher Temperatur. Bei 50 % des Umsatzes der jeweiligen Teilreaktion wird die logarithmierte Reaktionsrate über  $\ln(p/p_{eq,i} - 1)$  aufgetragen.  $p_{eq,i}$  ist dabei der Hydratationsdruck der Teilreaktionen aus der thermodynamischen Beschreibung des Systems. Abbildung 5.17a zeigt diese Auftragung für den ersten Hydratationsschritt. Hierbei weist die lineare Regression eine Steigung von 2.03 auf, was dem Exponenten  $m$  des Druckterms



(a) Bestimmung des Druckexponenten.

(b) Modifizierter Arrheniusplot.

Abbildung 5.17: Parametrierung der Hydratation I für  $X_{\text{HI}} = 0.5$ .

in Gl. 5.4 entspricht. Die Approximationen für die anderen Reaktionsschritte sind im Anhang A.8.2 zu finden.

3.) Zur Bestimmung des Temperatureinflusses wird die Hydratationsreaktion unter Abkühlung untersucht. Hierfür werden die experimentellen Daten verwendet, die auch für die thermodynamische Beschreibung der Reaktion dienen (Abb. 5.3a). Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie werden die unter konstanter Kühlrate durchgeführten Hydratationsexperimente in einem modifizierten Arrheniusplot aufgetragen. Beispielhaft für die Reaktion HI ist dies in Abb. 5.17b zu finden. Die lineare Approximation liefert für den ersten Hydratationsschritt eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $98.03 \text{ kJmol}^{-1}$  und einen scheinbaren Frequenzfaktor von  $1.81 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Analog wird für HII vorgegangen. Für die Reaktion HIII kann aus den dynamischen Daten kein modifizierter Arrheniusplot aufgetragen werden, da für diesen Reaktionsschritt in diesen Messungen keine thermodynamische Limitierung durch die van't-Hoff-Linien zu beobachten ist (Abb. 5.15b). Um dennoch die Dreistufigkeit der Gesamtreaktion kinetisch abbilden zu können, werden die isothermen Daten für eine näherungsweise Parametrierung der Rate von HIII verwendet (Anhang A.8.2).

## Zusammenfassung und Validierung

Die Parametrierung der Gl. 5.4 für die Hydratationsreaktion wird analog zur Dehydratation in drei Reaktionsstufen durchgeführt. Tabelle 5.6 fasst die Ergebnisse für die Einzelreaktionen zusammen.

Tabelle 5.6: Modellparameter für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation von Calciumchlorid nach Gl. 5.4.

Reaktions- schritt	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A_0$ (s <sup>-1</sup> )	Modell: $f(X)$	$m$
HI	98.03	$1.81 \cdot 10^{11}$	An ( $n = 4.73$ ): $n(1-X_i)(-\ln(1-X_i))^{\frac{n-1}{n}}$	2.03
HII	74.47	$2.90 \cdot 10^8$	F1: $(1 - X_i)$	1.92
IIII	89.47	$6.22 \cdot 10^9$	F1: $(1 - X_i)$	1.53

Zur Validierung des kinetischen Modells werden aus Druck- und Temperaturdaten die dynamischen Messungen simuliert (Abb. 5.18). Für die ersten beiden Reaktionsschritte besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment. Der letzte Reaktionsschritt kann im Experiment nicht separat aufgelöst werden und findet im Modell erst bei tieferen Temperaturen statt. Wie in Abschnitt 5.2.3 erläutert muss jedoch grundsätzlich von einer dreistufigen Reaktion mit drei Druck-Temperatur-Korrelationen ausgegangen werden. Diese Annahme wird ebenfalls durch die Experimente im Reaktor bestätigt.

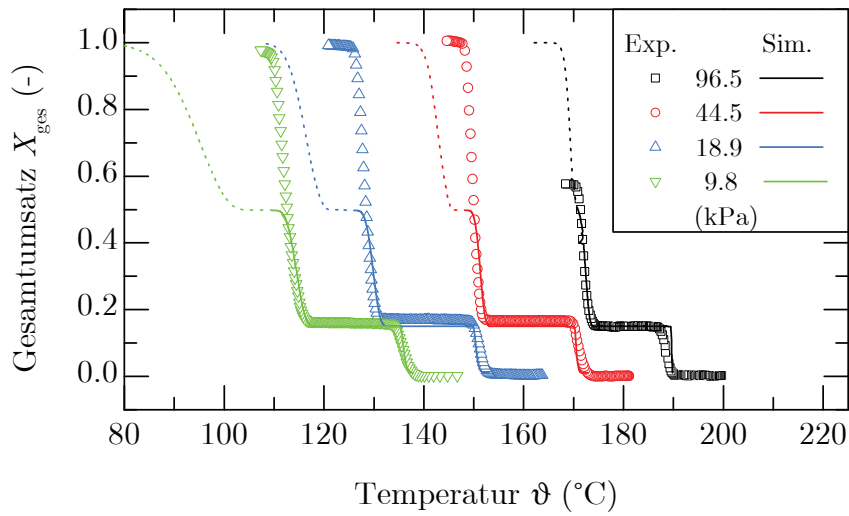


Abbildung 5.18: Vergleich von Messungen und Modell für die Hydratation von Calciumchlorid.

## 5.4 Analyse der thermophysikalischen Größen

### 5.4.1 Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie der untersuchten Gesamtreaktion nach Gl. 5.2 ist entscheidend für die energetische Speicherdichte des thermischen Speichers. Für eine Modellierung der Reaktion muss zudem auch die Reaktionsenthalpie der einzelnen Reaktionsschritte bekannt sein. Die Standardbildungsenthalpien aller an der Reaktion beteiligten Verbindungen wurden von Pitzer et al. publiziert [74] und sind Grundlage für die Berechnung der Reaktionsenthalpien  $\Delta_R H_{\text{Lit}}^\ominus$ , die in Tab. 5.7 zusammengestellt sind. Zusätzlich wird die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion in Gl. 5.2 basierend auf den Angaben in [95] bestimmt ( $\Delta_R H_{\text{DSC}}^\ominus$ ), wobei die Reaktionsenthalpie der Hydratation zum Zwischenprodukt  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  anhand einer DSC-Messung abgeschätzt wird (Abb. A.3). Hieraus ergibt sich, dass ca. 20 % der gesamten während der Reaktion frei werdenden Enthalpie der Hydratation von Anhydrat zu  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  zugeschrieben werden können. Diese Abschätzung deckt sich sehr gut mit den Literaturdaten.

Mit diesen Daten kann die thermodynamische Beschreibung der Reaktion nach Tab. 5.3 auf Plausibilität geprüft werden, denn mit der Van't-Hoff-Gleichung (Gl. 2.18) kann aus den Steigungen der Bildungs- und Zerfallsgeraden ( $C$ ) die

Standardreaktionsenthalpie der Einzelreaktionen bestimmt werden ( $\Delta_R H_{\text{lin}}^\ominus$ ). Hierbei ergeben sich Reaktionsenthalpien, die um 7 % bis 20 % kleiner sind als die Literaturangaben. Obwohl es sich hierbei nicht um eine direkte kalorische Bestimmung der Reaktionsenthalpie handelt, sind die so berechneten Enthalpien dennoch in guter Übereinstimmung mit den Literatur- und Messdaten und damit die ermittelten Temperatur-Druck-Korrelationen in Tab. 5.3 auch im thermodynamischen Sinne plausibel.

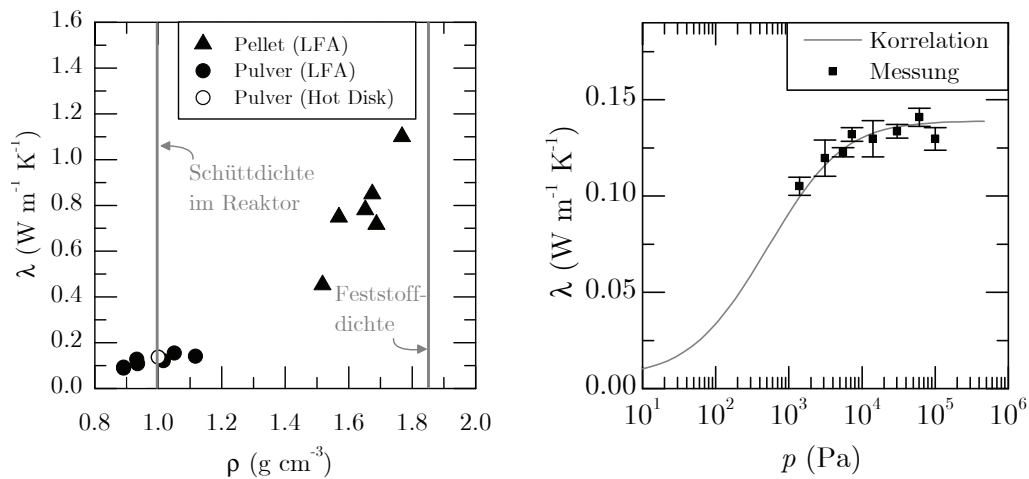
Tabelle 5.7: Reaktionsenthalpien der Hydratation von  $\text{CaCl}_2$  unter Berücksichtigung der Zwischenprodukte.

Reaktion	$\Delta_R H_{\text{Lit}}^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) [74]	$\Delta_R H_{\text{DSC}}^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) [95]	$\Delta_R H_{\text{lin}}^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{CaCl}_2 + 0.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	-25.9	-24.7	-20.8
$\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} + 0.7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	-47.7	-46.9	-41.7
$\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-51.2	-51.9	-47.6

### 5.4.2 Wärmeleitfähigkeit der Schüttung

Neben der Reaktionsgeschwindigkeit spielt die Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials für die thermische Leistung beim Be- und Entladen des Speichers eine große Rolle. Die Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung kann von vielen Parametern abhängen. Unter anderem kann sie durch die Dichte der Schüttung, die Form der Partikel, die Temperatur und den Gasdruck beeinflusst werden. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Einflussfaktoren anhand des Materials Calciumchlorid-Dihydrat der Firma Macco Organiques diskutiert.

Abbildung 5.19a zeigt die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit der Schüttdichte. Deutlich sichtbar ist die starke Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Komprimierung des Materials. Im Fokus dieser Arbeit steht die Untersuchung des Reaktionsbetts als lose Schüttung. Hierfür kann sowohl für das Calciumchlorid-Dihydrat also auch für das wasserfreie Pulver eine mittlere Wärmeleitfähigkeit der ruhenden Schüttung von  $0.135 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  angegeben werden. Diese Zahl wird durch beide Messverfahren unter Inertgas ermittelt. Die hohe Genauigkeit der Hot-Disk-Messungen bestätigt sich durch den gleichzeitig bestimmten Wert der Wärmekapazität,



(a) Abhängigkeit von der Schüttdichte. (b) Abhängigkeit vom Gasdruck (Stickstoff) nach [9, 100].

Abbildung 5.19: Effektive Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

der um maximal 3.3 % von den Literaturwerten (siehe Abb. C.1) abweicht.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen wird nach Zehner/ Bauer/ Schlünder [9, 100] aus den jeweiligen Gas- und Feststoffeigenschaften berechnet und in Anhang C.2 näher erläutert. Für ein gegebenes Stoffpaar ist dabei die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung abhängig von Temperatur und Gasdruck. Letztere Abhängigkeit wird auch als Smoluchowski-Effekt bezeichnet und bildet einen sigmoidalen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit aus (Abb. 5.19b). Diese Untersuchung ist für die in dieser Arbeit adressierte Wärmetransformation notwendig, da sie auf einer Reaktion bei unterschiedlichen Dampfdrücken basiert.

Messungen an der Laser Flash Analyse bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Gasdrücken in Stickstoff belegen eine Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Gasdruck im oberen Bereich der Kurve. Dabei nimmt die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung um bis zu 25 % ab, wenn der Gasdruck von Atmosphärendruck auf 1.4 kPa sinkt. Anhand dieser Messungen werden Abflachungskoeffizient und Formfaktor der Partikel sowie die charakteristische Weglänge empirisch im Modell der Wärmeleitfähigkeit angepasst. Eine detaillierte Beschreibung dieser Parametrierung befindet sich im Anhang C.2. Dieses Modell für das Stoffpaar  $\text{CaCl}_2/\text{N}_2$  dient als Grundlage für die in dieser Arbeit relevante Kombination aus Calciumchlorid und Wasserdampf.



## Kapitel 6

# Modellierung des Reaktionsbetts

Die chemischen und physikalischen Vorgänge in einer Festbettschüttung des Reaktionsmaterials Calciumchlorid überlagern sich während der Reaktion mit Wasserdampf. Folglich treten sowohl bei der Be- als auch bei der Entladung des thermochemischen Speichers Wärme- und Stofftransportlimitierungen auf, die die effektive Reaktionsgeschwindigkeit absenken. Basierend auf der Charakterisierung des Reaktionssystems ist die Parametrierung eines Modells möglich, das diese Effekte voneinander trennen kann. Dies unterstützt die Analyse der experimentellen Ergebnisse im Laborreaktor und trägt damit zum besseren Verständnis der Vorgänge bei.

In diesem Kapitel wird das Modell zunächst in seiner Geometrie, den Annahmen und Erhaltungsgleichungen beschrieben. Anschließend erfolgt die Zusammenstellung aller verwendeten Modellparameter. Mithilfe einer Sensitivitätsanalyse werden schließlich die auf die Be- und Entladevorgänge einflussreichsten Parameter identifiziert.

### 6.1 Beschreibung des Modells

Das Ziel des vorliegenden Modells besteht darin, bei gegebenen Randbedingungen für die Temperatur und den Gasdruck die Verteilung dieser zwei Größen als Funktion von zwei räumlichen Koordinaten und der Zeit zu berechnen. Aus diesen prognostischen Variablen soll zusätzlich der lokale und globale Umsatz der Reaktion bestimmt werden.

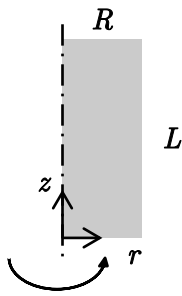


Abbildung 6.1:  
Modellgeometrie.

Für die theoretische Beschreibung des Reaktionsbetts dient ein homogenes Kontinuumsmodell, das die Temperatur, den Druck und den Reaktionsumsatz im Reaktor abbildet. Hierfür wird das auf die Finite-Elemente-Methode gestützte Simulationstool Comsol Multiphysics® verwendet, das die Beschreibung der Feststoffschüttung als ein poröses Medium ermöglicht und dabei verschiedene physikalische und chemische Modelle bereitstellt.

Das zylindrische Reaktionsbett wird rotationssymmetrisch abgebildet. In Abb. 6.1 ist die Modellgeometrie skizziert. Die Maße orientieren sich hierbei an dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Laborreaktor, einem Rohrbündelwärmeübertrager, der aus 31 dieser Rohre besteht.

### 6.1.1 Annahmen

Für das Modell werden folgende Vereinfachungen und Annahmen getroffen:

- Es handelt sich um ein Festbett, wodurch eine Bewegung des Feststoffs vernachlässigt werden kann.
- Die Porosität des Reaktionsbetts wird als konstanter Wert angenommen und beschreibt somit den Hohlraumanteil der Schüttung. Die volumetrische Änderung während der Reaktion wird nicht berücksichtigt.
- Die Gasphase besteht aus reinem Wasserdampf, der im relevanten Temperatur- und Druckbereich als ideales Gas angenommen werden kann.
- Zwischen Feststoff und Gas liegt keine Wärmeübergangslimitierung vor. Damit können die Gastemperatur und die Feststofftemperatur im Reaktionsbett als gleich angenommen werden.
- Die Wärmestrahlung wird aufgrund des relativ niedrigen Temperaturniveaus vernachlässigt ( $T < 473 \text{ K}$ ).

## 6.2 Erhaltungsgleichungen

Im Allgemeinen wird die Erhaltung einer Größe  $u$  in einem Volumenelement in der Form

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot f(u) = q \quad (6.1)$$

beschrieben. Hierbei steht  $\frac{\partial u}{\partial t}$  für die zeitliche Änderung und  $\nabla \cdot f(u)$  für die örtliche Änderung der Größe  $u$ . Der Quellterm  $q$  stellt die Änderung der Größe  $u$  dar, die im vorliegenden Fall bspw. durch die chemische Reaktion zustande kommt.

### 6.2.1 Stofferhaltung

#### Stoffbilanz des Feststoffs

Für die volumenspezifische Masse  $\rho_{s,i}$  der Feststoffschüttung mit dem Hohlraumanteil  $\epsilon$  ergibt sich:

$$\frac{\partial(1 - \epsilon) \cdot \rho_{s,i}}{\partial t} = -(1 - \epsilon) \cdot q_{m,i}. \quad (6.2)$$

Da die untersuchte Reaktion sowohl für die Hydratation als auch für die Dehydratation dreistufig abläuft, sind drei Bilanzen notwendig: eine für den Ausgangsstoff  $\rho_I$ , eine für das erste Zwischenprodukt  $\rho_{II}$  und eine für das zweite Zwischenprodukt  $\rho_{III}$ . Die Massenänderung hängt nur vom chemischen Quellterm der Reaktion  $q_{m,i}$  ab, der die Reaktionsgeschwindigkeiten der drei Stufen beinhaltet

$$q_{m,i} = \frac{dX_i}{dt} \cdot (\rho_i - \rho_{i+1}). \quad (6.3)$$

#### Stoffbilanz des Gases

Analog zu den Bilanzen des Feststoffs wird die Gasphase bilanziert, wobei hier zusätzlich die Strömung des Gases  $\nabla \cdot (\rho_g \vec{v})$  mit der Gasgeschwindigkeit im Leerrohr  $\vec{v}$  in Bezug auf den Bilanzraum berücksichtigt wird:

$$\frac{\partial \epsilon \cdot \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{v}) = (1 - \epsilon) \cdot q_m \quad (6.4)$$

$$q_m = \sum_i \frac{dX_i}{dt} (\rho_i - \rho_{i+1}). \quad (6.5)$$

## 6.2.2 Impulserhaltung

Die Impulsbilanz durchströmter poröser Körper kann nach Darcy<sup>1</sup> durch das gleichnamige Gesetz beschrieben werden [5]:

$$\vec{v} = -\frac{K}{\eta_g} \nabla p. \quad (6.6)$$

Die Permeabilität  $K$  ist dabei ein Maß für die Gasdurchlässigkeit einer Schüttung und hängt von deren Porosität und Partikelgröße ab. Je größer die Partikel sind und je größer der Hohlraumanteil in einer Schüttung ist, desto besser ist sie durchlässig für Gase. Damit ist ein geringerer Druckverlust  $\nabla p$  bei Durchströmung zu erwarten. Die Größe  $\eta_g$  steht dabei für die dynamische Viskosität des Gases.

## 6.2.3 Energieerhaltung

Entsprechend dem  $\alpha_w$ -Modell [92] wird eine Energiebilanz für Feststoff und Gas im porösen Medium aufgestellt, wobei lokales thermisches Gleichgewicht angenommen wird:

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{p,g} \vec{v} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T) + q_e. \quad (6.7)$$

Die effektiven Werte für  $(\rho c_p)_{\text{eff}}$  und die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{eff}}$  berechnen sich dabei wie folgt:

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} = (1 - \epsilon) \rho_s c_{p,s} + \epsilon \rho_g c_{p,g} \quad (6.8)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = (1 - \epsilon) \lambda_s + \epsilon \lambda_g. \quad (6.9)$$

$q_e$  ist der Quellterm in der Energiebilanz, der von der Reaktionsgeschwindigkeit und von der Reaktionsenthalpie des Reaktionsschritts  $i$  abhängt:

$$q_e = (1 - \epsilon) \sum_i \frac{dX_i}{dt} \cdot (\rho_i - \rho_{i+1}) \Delta_R H_i. \quad (6.10)$$

## 6.2.4 Anfangs- und Randbedingungen

Zu Beginn der Reaktion ( $t = 0$ ) werden Druck, Dichte und Temperatur wie folgt festgelegt:

$$p = p_0; \quad \rho_{s,i} = \rho_{s,i,0}; \quad T = T_{\text{WTF}} = T_0. \quad (6.11)$$

---

<sup>1</sup>Henry Philibert Gaspard Darcy, französischer Ingenieur, 1803 - 1858.

Hierbei steht WTF für das Wärmeträgerfluid, das zum Startzeitpunkt mit der Schüttung im thermischen Gleichgewicht steht. An der Symmetrieachse des Rohres ( $r = 0$ ) und am unteren Bettrand ( $z = 0$ ) gelten mit dem Normalenvektor  $\vec{n}$  die Randbedingungen

$$\vec{n} \cdot \nabla p = \vec{n} \cdot \nabla \rho_{s,i} = \vec{n} \cdot \vec{v} = \vec{n} \cdot \nabla T = 0. \quad (6.12)$$

Am oberen Bettrand ( $z = L$ ) wird Wasserdampf zu- oder abgegeben, was durch einen konstanten Gasdruck als Randbedingung vorgegeben wird. Axial findet jedoch weder ein Wärmeübergang noch ein Feststoffaustrag statt:

$$p = p_L; \vec{n} \cdot \nabla \rho_{s,i} = \vec{n} \cdot \nabla T = 0. \quad (6.13)$$

An der Außenfläche des Reaktionsbetts ( $r = R$ ) wird Wärme von der Schüttung durch die Rohrwand in das Thermoöl übertragen, wobei Feststoff und Gas durch die Rohrwand nicht hindurchtreten:

$$-\vec{n} \cdot (-\lambda_{\text{eff}} \nabla T) = -k_{s,\text{WTF}}(T - T_{\text{WTF}}) \quad (6.14)$$

$$\vec{n} \cdot \nabla \rho_{s,i} = \vec{n} \cdot \vec{v} = 0. \quad (6.15)$$

## 6.3 Modellparameter

### 6.3.1 Thermische und physikalische Eigenschaften

#### Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsbetts

Wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, liegen der Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Reaktionsbett Messdaten in Inertgas zu Grunde, an die das Modell angepasst wird. Damit kann die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung in Wasserdampf in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnet werden. Abbildung 6.2 zeigt diese Abhängigkeit, deren Parametrierung an Messdaten erfolgte (siehe Anhang C.2). Für die Simulationen wird aufgrund der geringen Abhängigkeit von der Temperatur die mittlere Kurve (bei 160 °C) für die effektive druckabhängige Wärmeleitfähigkeit verwendet. Die Parameter des Modells für  $\lambda(p_{\text{H}_2\text{O}})$  sind in Tab. C.1 zusammengefasst.

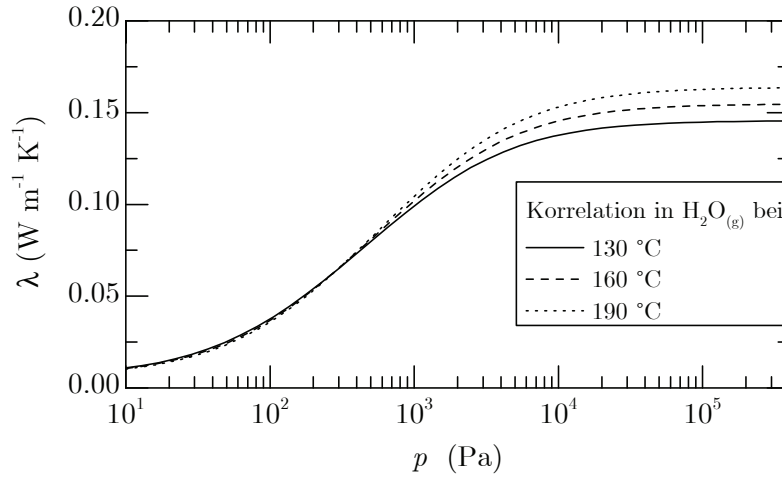


Abbildung 6.2: Berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit der Calciumchlorid-Dihydrat-Schüttung in Wasserdampf in Abhängigkeit von Druck und Temperatur aus Korrelationen nach Zehner/Bauer/Schlünder [9][100] und den Parametern im Anhang C.2.

### Wärmedurchgang

Der Wärmedurchgangskoeffizient vom Reaktionsbettrand bis in das Wärmeträgerfluid wird mittels Gl. 6.16 beschrieben:

$$\frac{1}{k_{\text{ges}}} = \frac{1}{\alpha_{\text{w-WTF}}} + \frac{s_{\text{w}}}{\lambda_{\text{Stahl}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{s-w}}}. \quad (6.16)$$

Hierbei ist  $\alpha_{\text{w-WTF}}$  der Wärmeübergangskoeffizient an der Außenseite des Rohrbündels zum Thermoöl. Dieser wird nach Gnielinski und Gaddis [31] in Abhängigkeit der Bauart des Wärmeübertragers und der Stoffgrößen des Wärmeträgerfluids berechnet. Im Anhang C.3 werden diese Größen für das verwendete Rohrbündel und Thermoöl aufgelistet. Daraus ergibt sich ein  $\alpha_{\text{w-WTF}}$  von bis zu  $273 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  für eine typische Aufheizkurve des Reaktors.

Der Wärmedurchgangskoeffizient durch die Rohrwand  $\frac{s_{\text{w}}}{\lambda_{\text{Stahl}}}$  nimmt bei Edelstahl der Dicke  $s_{\text{w}} = 1.5 \text{ mm}$  mit einer Wärmeleitfähigkeit von  $15 \text{ W m}^{-1}$  einen sehr hohen Wert an. Dieser entspricht ca.  $10\,000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  und ist damit als Wärmedurchgangswiderstand vernachlässigbar.  $\alpha_{\text{s-w}}$  ist der Wärmeübergangskoeffizient von der Feststoffschüttung auf die Stahlwand des Rohres. Dieser kann für durchströmte Schüttungen nach der Korrelation von Nilles und Martin [57, 66] und für ruhende Schüttungen nach Schlünder [82] berechnet

werden. Beide Korrelationen liefern für die untersuchte Schüttung Werte zwischen  $500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  und  $1600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . Damit ist auch dieser Summand in Gl. 6.16 gegenüber dem ersten Summanden vernachlässigbar und es gilt näherungsweise  $k_{\text{ges}} = \alpha_{\text{w-WTF}}$ .

### Porosität

Die Porosität der Schüttung ist nach Gl. 6.17 definiert.

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (6.17)$$

Dabei stellt  $\rho$  die Dichte der Schüttung und  $\rho_s$  die Feststoffdichte des Materials dar. Die Porosität  $\epsilon$  wird in dieser Arbeit als konstanter Wert gleich 0.45 gesetzt. Diesen Hohlraumanteil weist das Calciumchlorid-Dihydrat der Firma Macco Organiques auf. Bei Dehydratation ändert sich die Dichte des Materials, was durch die Annahmen in Tab. 6.1 und damit in der volumetrischen Massenbilanz berücksichtigt wird.

### Permeabilität

Die Permeabilität des verwendeten Materials (Calciumchlorid-Dihydrat, Macco Organiques) wurde von Gollsch et al. [32] mit einer dafür vorgesehenen Messzelle experimentell bestimmt. Hier wird die Permeabilität  $K$  der Schüttung als isotrop angenommen und beträgt  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ .

### Zusammenfassung

Die Parametrierung des Modells basiert auf der in Kapitel 5 beschriebenen Charakterisierung des thermochemischen Speichermaterials Calciumchlorid. Die für die Energie- und Stoffbilanzen relevanten Stoffgrößen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Zur Modellierung verwendete Stoffgrößen (Die Indizes beziehen sich auf die Hydratstufe).

Stoffgröße	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2$	Verweis
Hydratstufe $h$ (-)	2	1	0.3	0	
Molmasse $\overline{M}_h$ ( $\text{kg mol}^{-1}$ )	0.147	0.129	0.116	0.111	[12]
Feststoffdichte $\rho_h$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$\rho_2 = 1850$	$\rho_2 \cdot \frac{\overline{M}_1}{\overline{M}_2}$	$\rho_2 \cdot \frac{\overline{M}_{0.3}}{\overline{M}_2}$	$\rho_2 \cdot \frac{\overline{M}_0}{\overline{M}_2}$	
Wärmeleitfähigkeit ( $\text{W m}^{-1} \text{K}$ )			$\lambda(p_{\text{H}_2\text{O}})$		6.3.1
Wärmekapazität ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}$ )		$c_p(h) = 489.4 + 180.6 \cdot \exp(0.6633 \cdot h)$			C.1
Hohlraumanteil (-)			$\epsilon = 0.45$		6.3.1
Permeabilität ( $\text{m}^2$ )			$K = 5 \cdot 10^{-11}$		6.3.1

### 6.3.2 Chemische Reaktion

Während des zu beschreibenden Prozesses kommen vier Hydratstufen ( $h = 0, 0.3, 1, 2$ ) vor, die in drei Teilreaktionen ineinander umgewandelt werden. Die Standardreaktionsenthalpien für die Zwischenreaktionen sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Ausgehend von den thermodynamischen Beschreibungen in Tab. 5.3 wird die Geschwindigkeit der De- und Rehydratation anhand der Parameter in den Tabellen 5.5 und 5.6 beschrieben.

Tabelle 6.2: Reaktionsenthalpien der Teilreaktionen der reversiblen Hydratation von  $\text{CaCl}_2$  (vgl. Abschnitt 5.4.1).

Reaktion	$\Delta_R H^\ominus$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
HI/DIII	-24.7
HII/DII	-46.9
IIII/DI	-51.9



## 6.4 Sensitivitätsanalyse

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse wurde die Reaktion unter der Annahme, dass keine Wärme- oder Stofftransportlimitierungen vorliegen, untersucht (Kapitel 5.1). In einer Festbettschüttung gilt diese Annahme jedoch nicht. Hier kann die Reaktion durch einen unzureichenden Wärmeübergang, bspw. durch geringe Wärmeleitfähigkeit oder geringe Wärmedurchgangskoeffizienten, gehemmt sein und kann dann nicht in ihrer vollen Geschwindigkeit ablaufen. Hinzu kommt die Versorgung der Reaktion mit dem gasförmigen Reaktionspartner, die sich ebenfalls limitierend auf die Reaktion und damit die Leistung des Reaktors auswirken kann. Um die Einflussfaktoren der Modellparameter auf den Ablauf der Reaktion zu untersuchen, wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Dabei werden die Parameter identifiziert, die den größten Einfluss auf den Verlauf der Reaktion haben.

Tabelle 6.3: Variationsbereich der Sensitivitätsanalyse, Bezeichnungen mit Index 0 beziehen sich auf den Wert des Modellparameters, der sich aus der Charakterisierung ergibt (Abschnitt 6.3).

Modellparameter							
$c_p(h)$ ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$0.8c_{p,0}$	$0.9c_{p,0}$	$c_{p,0}$	$1.1c_{p,0}$	$1.2c_{p,0}$		
$\lambda(p_{\text{H}_2\text{O}})$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$0.5\lambda_0$	$0.75\lambda_0$	$\lambda_0$	$1.5\lambda_0$	$2\lambda_0$	$5\lambda_0$	$10\lambda_0$
$k_{\text{ges}}$ ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ )	$0.5k_0$	$0.75k_0$	$k_0$	$1.5k_0$	$2k_0$		
$\epsilon$ (-)	0.35	0.4	$\epsilon_0 = 0.45$	0.5	0.55		
$K$ ( $\text{m}^2$ )	$10^{-13}$	...	$K_0 = 5 \cdot 10^{-11}$	...	$5 \cdot 10^{-8}$		

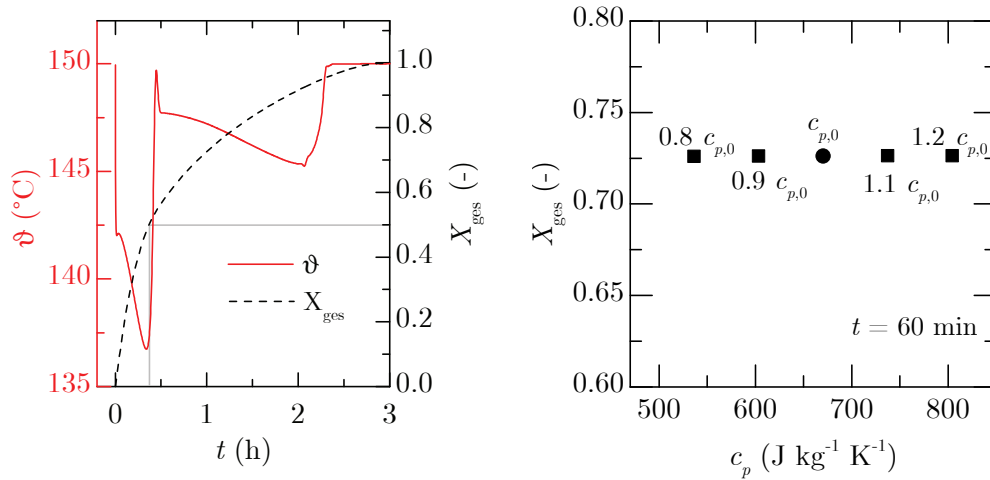
Tabelle 6.3 zeigt alle untersuchten Parameter und den Wertebereich, in dem sie variiert werden. Während der Variation eines Parameters verbleiben alle anderen Parameter auf den Werten aus der Charakterisierung des Materials (Index 0). Eine Ausnahme bildet hier der Hohlraumanteil  $\epsilon$  der Schüttung. Wenn dieser abgesenkt wird, erhöht sich die Schüttungsdichte des Reaktionsmaterials und die effektive Wärmeleitfähigkeit steigt, wie aus den Messungen in Abschnitt 5.4.2 hervorgeht. Die Permeabilität  $K$  wird in einem sehr großen Bereich in Schritten einer halben Zehnerpotenz variiert, da sich die Gasdurchlässigkeit einer Festbettschüttung je nach durchschnittlicher Partikelgröße in dieser Größenordnung verändern kann.

Die Sensitivitätsanalyse wird am Beispiel der Dehydratation bei  $150^\circ\text{C}$

durchgeführt. Als Randbedingung wird am oberen Rand des Reaktionsbetts  $p = p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$  gesetzt. Für die Werte, die sich aus der Charakterisierung des Speichermaterials ergeben (Abschnitt 6.3), verläuft die simulierte Temperatur im Reaktionsbett wie in Abb. 6.3a dargestellt. Aufgetragen ist die Temperatur in der Schüttung, sowohl axial als auch radial in der Mitte des Rohrs. Zunächst hat die Schüttung die Starttemperatur von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sobald die Reaktion beginnt, fällt die Temperatur im Reaktionsbett ab, erreicht ein Minimum und steigt wieder. Ein weiteres Mal durchläuft die Temperatur ein lokales Minimum bevor sie wieder die Öltemperatur erreicht. Anhand des mittleren Umsatzverlaufs im gesamten Volumen ist ersichtlich, dass dieses Temperaturprofil den mehrstufigen Charakter der Reaktion widerspiegelt. Nachdem das erste Minimum durchlaufen ist, ist die erste Stufe der Reaktion DI, also die Dehydratation des Calciumchlorid-Dihydrats zum Monohydrat abgeschlossen. Hier sind 50 % des Gesamtumsatzes erreicht. Dem darauf folgenden Verlauf liegen die Reaktionen DII und DIII, also die Dehydratation bis zum wasserfreien Calciumchlorid zu Grunde. Die Dehydratation ohne Limitierungen durch Wärme- oder Stoffübergang bei  $T = 423.15 \text{ K} = \text{const}$  und  $p = 2 \text{ kPa} = \text{const}$  dauert laut der Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit weniger als 5 min. In Abb. 6.3a nimmt die Dehydratation jedoch ca. 3 h in Anspruch. Die hierfür verantwortlichen Limitierungen werden in der folgenden Sensitivitätsanalyse identifiziert.

#### 6.4.1 Einfluss der thermischen Parameter

Unter der Annahme, dass bei vollständigem Umsatz die gesamte Reaktionsenthalpie ohne jeglichen Wärmeübergang ausschließlich eine Temperaturänderung des Reaktionsmaterials zur Folge hätte, würde sich das Material um eine adiabate Temperaturänderung von  $\Delta T = \Delta_R H \cdot c_p^{-1} = 718 \text{ K}$  erwärmen oder abkühlen. Dies zeigt, wie groß die Reaktionsenthalpie gegenüber der thermischen Energie ist, die sensibel im Material gespeichert werden kann. Tatsächlich sind die Temperaturänderungen im Reaktor natürlich deutlich geringer, da die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur erreicht wird, was die Reaktion abbremst. Dadurch ist die Menge der Energie, die in thermischer Form im Speichermaterial gespeichert wird, gegenüber der Reaktionsenthalpie vernachlässigbar klein. In der Sensitivitätsanalyse wird die Wärmekapazität der



(a) Simulierter Reaktionsverlauf im Festbett bei  $r = 0$  m und  $z = 0.2$  m.

(b) Einfluss der Wärmekapazität der Schüttung auf den erreichten Umsatz.

Abbildung 6.3: Simulierte Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat bei 150 °C und einem Gasdruck von 2 kPa am oberen Rand des Reaktionsbetts.

Calciumchloridschüttung im Bereich von 20 % um den Literaturwert variiert.  $c_p(h)$  ist dabei weiterhin eine Funktion der Hydratstufe und wird in der Variation mit den Faktoren 0.8 bis 1.2 multipliziert. Abbildung 6.3b zeigt den Gesamtumsatz nach einer Stunde über der Wärmekapazität der Schüttung zu Beginn der Reaktion. Wie aus der vorangegangenen Abschätzung hervorgeht, sollte dies kaum einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben. Tatsächlich bleibt der erreichte Umsatz nach einer Stunde Reaktionszeit im Variationsbereich konstant.

Da während der thermischen Beladung des Speichers Wärme übertragen wird, spielen die Wärmedurchgangswiderstände eine wichtige Rolle. In dem Modell wird die Wärmeübertragung zwischen der Schüttung des Reaktionsmaterials und dem Wärmeträgerfluid durch zwei Wärmedurchgangswiderstände abgebildet. Diese sind in Abb. 6.4 für die rotationssymmetrische Geometrie als Ersatzschaltbild in Reihe dargestellt. Die Wärmeübertragung wird dabei zum einen durch die Wärmeleitung in der Schüttung und zum anderen durch den Wärmedurchgang aus der Schüttung ins Wärmeträgerfluid limitiert. Somit werden die zwei Parameter  $\lambda$  und  $k_{\text{ges}}$  getrennt voneinander in der Sensitivitätsanalyse untersucht.

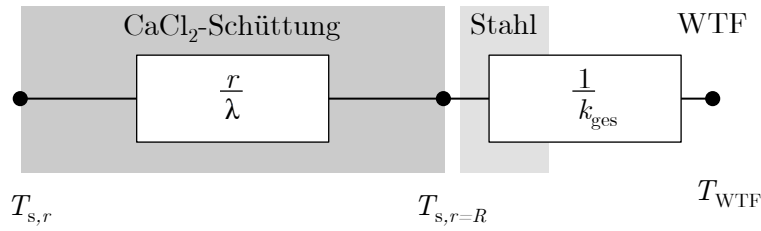
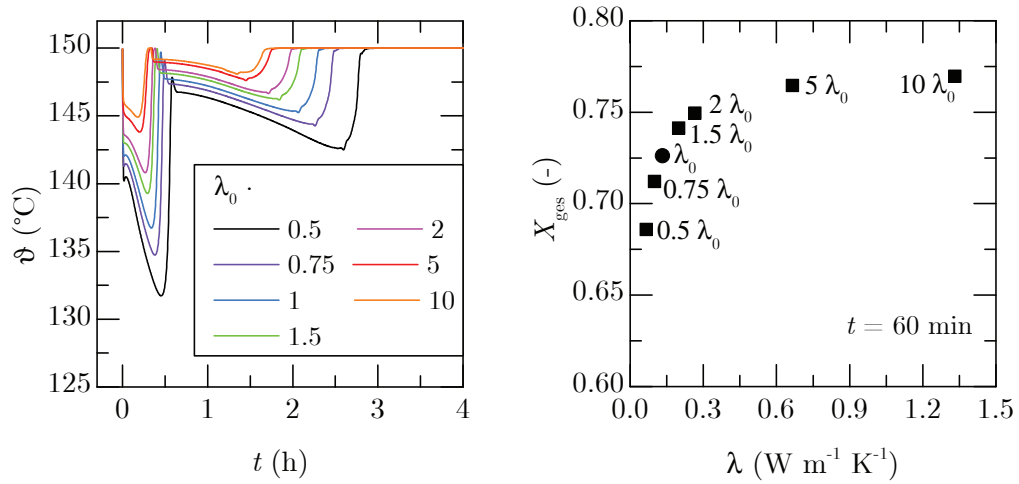


Abbildung 6.4: Ersatzschaltbild der Wärmeübergangswiderstände im Modell.

Die Wärmeleitfähigkeit wird zwischen 50 % und 1000 % des Wertes variiert, der experimentell für Calciumchloridschüttung bestimmt wurde ( $\lambda_0(p_{\text{H}_2\text{O}})$ , vgl. Abschnitt 5.4.2). Dadurch kann, wie in Abb. 6.5a gezeigt, eine deutliche Veränderung des Reaktionsverlaufs beobachtet werden. Je geringer die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung, desto tiefer sind die Temperaturen, die im Reaktionsbett erreicht werden, und desto länger weichen sie von der Temperatur des Wärmeträgerfluids (150 °C) ab. Folglich dauert auch die Reaktion an dieser Stelle der Schüttung länger. Dabei liegt die Gleichgewichtstemperatur des ersten Dehydratationsschritts bei ca. 122 °C und damit deutlich unterhalb der Temperaturen in der Schüttung. Die folgenden Reaktionsschritte (DII und DIII) weisen jedoch eine Gleichgewichtstemperatur zwischen 147 °C und 143 °C in dieser Parametervariation auf. Da das Reaktionsbett diese Temperaturen annimmt, kann von einer unzureichenden Wärmeübertragung ausgegangen werden. Die Schüttung erreicht somit durch die endotherme Reaktion die Gleichgewichtstemperaturen und der Wärmeeintrag reicht nicht aus, um die Schüttung aufzuheizen. Folglich wird die Reaktion durch den Wärmedurchgang in der Schüttung gehemmt.

Abbildung 6.5b zeigt den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit auf den Umsatz, der nach einer Stunde im Reaktionsrohr erreicht wird. Eine Halbierung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_0(p_{\text{H}_2\text{O}})$  führt nach einer Stunde Reaktionszeit zu einem um 4 % geringeren Umsatz. Eine Verdoppelung von  $\lambda_0(p_{\text{H}_2\text{O}})$  ergibt nach einer Stunde Reaktionszeit eine Erhöhung des erreichten Umsatzes um 2 %. Wenn die Wärmeleitfähigkeit noch weiter gesteigert werden könnte, so stiege der nach einer Stunde erreichte Umsatz nur noch marginal. Folglich würde auch die thermische Leistung bei der Beladung des Speichers kaum größer werden. Da hier jedoch der Umsatz  $X_{\text{ges}} = 1$  nicht erreicht wird, limitieren zusätzlich



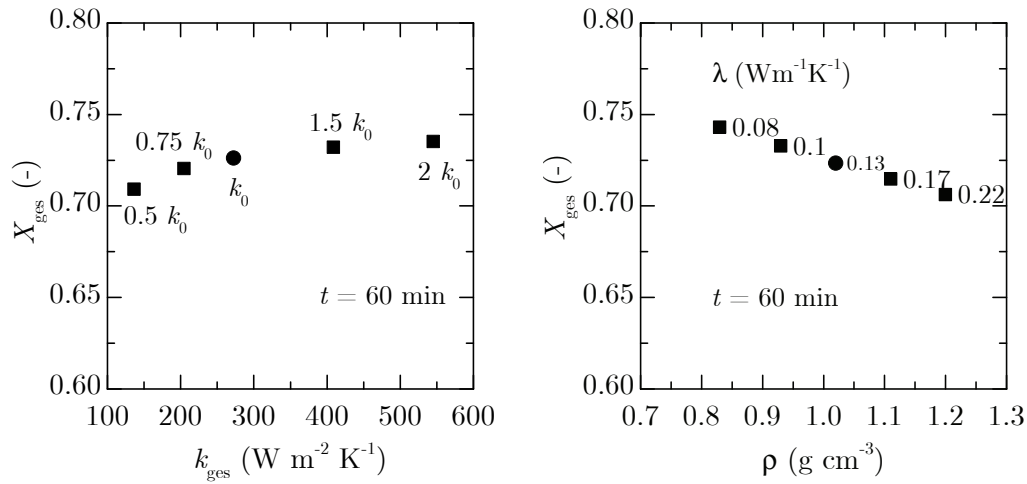
(a) Temperatur im Reaktionsbett bei verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten bei  $r = 0 \text{ m}$  und  $z = 0.2 \text{ m}$ . (b) Erreichter Umsatz nach einer Stunde Reaktionszeit.

Abbildung 6.5: Einfluss der Wärmeleitfähigkeit der Schüttung auf die Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat bei  $150^\circ\text{C}$ .

andere Parameter die Reaktionsgeschwindigkeit.

Untersucht man den Wärmedurchgangskoeffizienten aus der Schüttung durch die Stahlwand in das Thermoöl, so ist dieser maßgeblich durch den Wärmeübergang zwischen Stahl und Thermoöl begrenzt (siehe Abschnitt 6.3.1). Eine Variation des Wärmeübergangskoeffizienten im Außenraum des Rohrbündelwärmeübertragers (siehe C.3) zwischen 50 % und 200 % liefert jedoch nur eine marginale Änderung des Gesamtumsatzes nach einer Stunde Reaktionszeit, wie in Abb. 6.6a zu sehen ist. Hierfür ergeben sich Umsatzwerte zwischen 0.71 und 0.74, wodurch sich der Umsatz gegenüber  $k_{\text{ges},0}$  um maximal 2.3 % verändert. Somit spielt dieser Modellparameter nur eine untergeordnete Rolle im Modell.

Da die Schüttung im Reaktionsrohr verschieden stark komprimiert werden kann, wird auch die Sensitivität des Modells auf den Hohlraumanteil untersucht. Dieser wird zwischen 0.35 und 0.55 variiert. In diesem Bereich verändert sich die Schüttdichte des Materials zwischen  $1.2 \text{ g cm}^{-3}$  und  $0.8 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Änderung dieser Größe hat auch eine Änderung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung zur Folge, wie aus den Messdaten in Abschnitt 5.4.2 hervorgeht. Werden diese Daten nach der Least-Square-Methode approximiert, so ergibt sich die Funktion  $\frac{\lambda_{\text{eff}}(\rho)}{\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}} = 0.00779 \cdot 16.1325 \rho / (\text{g cm}^{-3})$ . Diese Abhängigkeit



(a) Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Reaktionsbett und Wärmeträgerfluid  $k_{ges}$ . (b) Variation des Hohlraumanteils der Schüttung  $\epsilon$ .

Abbildung 6.6: Simulierter Gesamtumsatz nach 60 min Reaktionszeit der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat bei 150 °C.

wird in der Sensitivitätsanalyse des Hohlraumanteils berücksichtigt.

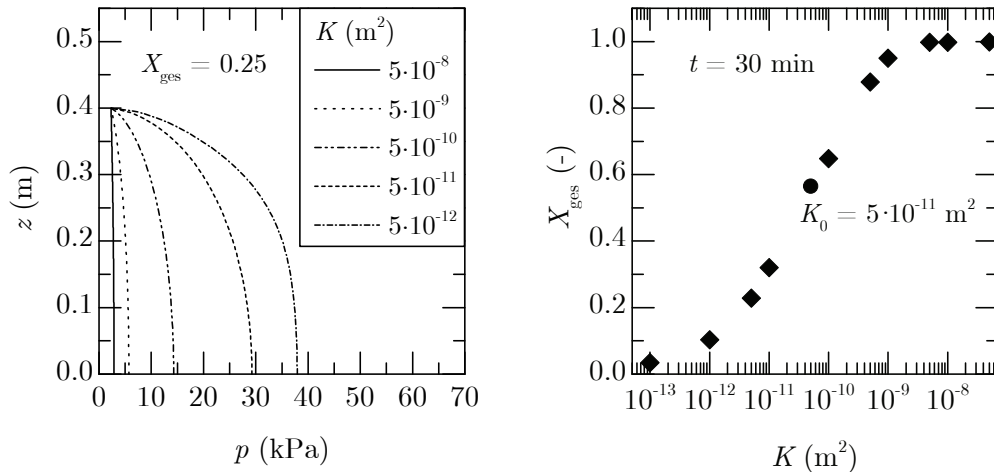
Für den nach einer Stunde erreichten Umsatz ergibt sich damit ein nahezu linearer Zusammenhang mit der Schüttdichte (Abb. 6.6b). Je stärker die Schüttung komprimiert ist, desto mehr Reaktionswärme wird in einem Volumenelement benötigt und desto länger dauert es, bis diese übertragen werden kann. Nach einer Stunde wird damit ein umso geringerer Umsatz erreicht je stärker die Schüttung komprimiert ist. Die hierbei gleichzeitig erhöhte Wärmeleitfähigkeit hat im Variationsbereich kaum Einfluss auf den erreichten Umsatz.

Ein weiterer wichtiger Effekt ist in dieser Analyse jedoch vernachlässigt worden: Sinkt der Hohlraumanteil, so sinkt die Permeabilität und damit die Gasdurchlässigkeit der Schüttung. Dieser Einfluss wird im Folgenden untersucht.

#### 6.4.2 Einfluss der Permeabilität

Die Versorgung der Reaktion mit dem gasförmigen Reaktionspartner bedingt eine Gasströmung durch die Schüttung. Ist die Gasdurchlässigkeit und damit die Permeabilität der Schüttung groß, so ist der dabei auftretende Druckverlust klein. Dies hat zur Folge, dass der bei der Dehydratation frei werdende Was-

serdampf sehr gut aus der Schüttung heraustransportiert wird. Den Anstieg des Gasdrucks mit sinkender Permeabilität zeigt Abb. 6.7a.



(a) Axialer Druckverlauf in der zylindrischen Schüttung.

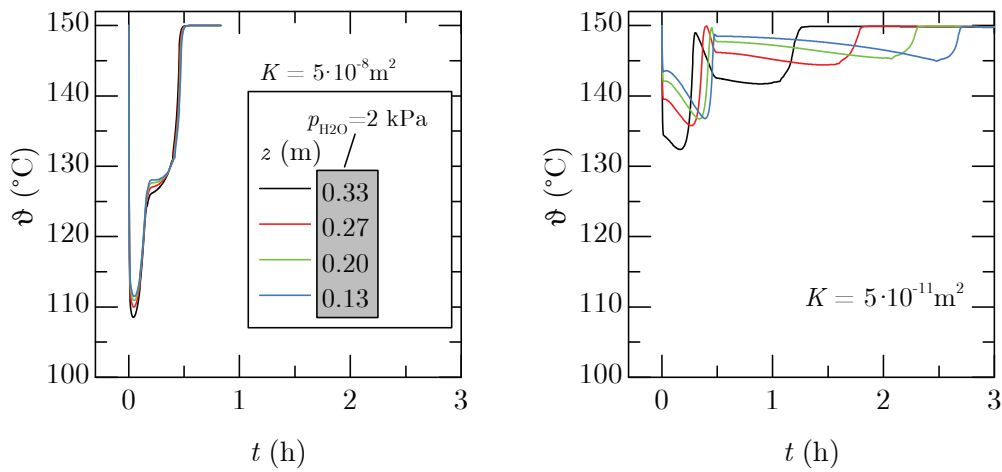
(b) Simulierte Umsätze nach 30 min Dehydratationszeit.

Abbildung 6.7: Einfluss der Schüttungspermeabilität auf die Dehydratationsreaktion von Calciumchlorid-Dihydrat bei 150 °C.

Hier ist der axiale Druckverlauf in der Schüttung bei verschiedenen Permeabilitäten jeweils bei einem Umsatz von 25 % aufgetragen. Für alle Kurven ist die Randbedingung am oberen Rand des Reaktionsbetts  $z = 0.4$  m konstant  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2$  kPa. Ihr Verlauf über die Betthöhe  $z$  unterscheidet sich jedoch deutlich. Während nahezu kein Druckverlust bei einer hohen Permeabilität wie  $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$  auftritt, steigt er bei geringeren Permeabilitäten deutlich an. Dabei werden Gasdrücke von bis zu 38 kPa im unteren Bereich der Schüttung ( $z \approx 0$  m) erreicht. Dieser Wert entspricht dem Gleichgewichtsdruck für den Zerfall von Calciumchlorid-Dihydrat zu Monohydrat bei einer Temperatur von 149.4 °C (vgl. Tab. 5.3). Die Reaktion kommt zum Erliegen, da das frei werdende Gas nicht ausreichend abtransportiert wird und die für die Dehydratation erforderliche Wärme aufgrund der geringen Differenz zur Öltemperatur (150 °C) nur unzureichend übertragen wird. Folglich hat die Permeabilität einen großen Einfluss auf die Reaktionstemperatur.

Ist der Druckverlust in der Schüttung vernachlässigbar klein, so verlaufen die Temperaturen im Reaktionsbett wie in Abb. 6.8a dargestellt. Diese Temperaturen wurden für verschiedene axiale Positionen im Zylinder simuliert,

die alle radial zentriert sind. Die Permeabilität beträgt in dieser Simulation  $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ . Der charakteristische mehrstufige Verlauf ist sichtbar, wobei an allen Positionen nahezu die gleichen Temperaturen vorliegen. Folglich reagiert die gesamte Festbettschüttung simultan. Dies ändert sich, sobald eine geringere Permeabilität vorliegt. Für  $K = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$  in Abb. 6.8b unterscheiden sich die Temperaturverläufe an den verschiedenen Positionen im Reaktionsbett stark. Die schwarze Kurve zeigt die Temperatur auf einer Höhe von  $z = 0.33 \text{ m}$  in der Schüttung, die eine Gesamthöhe von  $0.4 \text{ m}$  aufweist. An dieser Position ist das Material nur von wenig Reaktionsvolumen überdeckt, weshalb das frei werdende Gas einen kurzen Weg hinaus aus der Schüttung zurücklegen muss. Damit ist auch der Druck an dieser Stelle gering, wodurch die Reaktion schneller und damit auch bei tieferen Temperaturen ablaufen kann. Weiter unten im Bett liegt für das frei werdende Gas ein größerer Widerstand vor, um nach oben aus der Schüttung zu gelangen. Damit steigt der Druck und es liegen auch höhere Reaktionstemperaturen und damit längere Reaktionszeiten vor.



(a) Verlauf der Reaktionstemperaturen bei einer hohen Permeabilität.

(b) Verlauf der Reaktionstemperaturen bei einer niedrigen Permeabilität.

Abbildung 6.8: Simulierte Temperaturverläufe im Reaktionsbett bei der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat bei  $150 \text{ °C}$  für verschiedene Permeabilitäten der Schüttung.



Insgesamt sind somit für geringere Gasdurchlässigkeiten des Reaktionsmaterials längere Reaktionszeiten zu erwarten. Abbildung 6.7b zeigt den erreichten Umsatz der Reaktion nach 30 min Dehydratationszeit bei verschiedenen Permeabilitäten. Der Verlauf lässt sich grob in drei Bereiche unterteilen: Für Permeabilitäten von  $1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$  und darunter ist der Abtransport des Wasserdampfs so langsam, dass auch nach einer halben Stunde praktisch keine Zunahme des Reaktionsumsatzes erreicht wird. Hier wird die Reaktion maßgeblich durch den Gasdurchgang also den Stofftransport durch die Schüttung gehemmt. Ab  $K = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$  wird nach einer halben Stunde vollständiger Umsatz erreicht. Eine weitere Erhöhung der Permeabilität kann die Reaktion nicht mehr maßgeblich beschleunigen, da hier eine Limitierung der Reaktion durch Wärmeübertragung vorliegt. Zwischen diesen beiden Extremen ändert sich der nach 30 min erreichbare Umsatz stark mit der Permeabilität. In diesem Bereich liegt  $K_0 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ , der Wert der Permeabilität der in dieser Arbeit untersuchten Calciumchlorid-Dihydrat-Schüttung (vgl. Tab. 6.1). Der Einfluss der Permeabilität auf die Reaktion und damit die Leistung des thermochemischen Energiespeichers ist daher sehr groß.

### 6.4.3 Folgerungen

In erster Linie hängt die Reaktionsgeschwindigkeit für die hier variierten Parameter stark von der Gasdurchlässigkeit der Schüttung ab. Eine geringe Permeabilität hemmt dabei den Stofftransport im Reaktionsbett und führt dazu, dass die Schüttung in axialer Richtung nicht simultan reagiert. Dieser Effekt überlagert die Limitierung der Reaktion durch thermische Parameter. Dabei hat der Wärmeübergang an das Wärmeträgerfluid keinen großen Einfluss. Die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung spielt eine weitaus größere Rolle auf das Reaktionsverhalten.

Wird die Schüttung komprimiert, kann die dadurch etwas erhöhte Wärmeleitfähigkeit den erhöhten volumetrischen Bedarf an thermischer Energie nicht kompensieren und die Beladung des Speichers wird gehemmt. Zusätzlich führt die Kompression zu einer geringeren Gasdurchlässigkeit der Schüttung, weshalb dies aus reaktionstechnischer Sicht unterbunden werden sollte.

Die Effekte der Reaktionslimitierung durch thermische Parameter und Schüttungseigenschaften lassen sich in einem Rohrbündelreaktor, bei Gasversorgung

von oben, gut voneinander trennen. Die Limitierung der Reaktion durch den Gastransport wird dabei anhand des Verlaufs der Reaktionstemperaturen an verschiedenen axialen Positionen im Rohr sichtbar. Trennen sich diese auf, reagiert die Schüttung nicht simultan und es liegt eine Stofftransportlimitierung vor. Wärmeübergangslimitierungen zeigen sich an den im Reaktionsbett erreichten Temperaturen. Sind diese bei der thermischen Beladung des Speichers niedrig, ist die Reaktion so schnell, dass die thermische Energie nicht ausreichend durch die Schüttung transportiert werden kann.

Die Rückreaktion, also die Hydratation des Calciumchlorids weist prinzipiell die gleichen Effekte der Parameter auf. Bei den hier erhöhten Dampfdrücken von bis zu 100 kPa stellt die Gasdurchlässigkeit der Schüttung jedoch keine Limitierung dar. Entsprechend der Simulation reagiert das gesamte Reaktionsbett mit den Parametern in Tab. 6.1 stets simultan. Folglich limitiert bei der Hydratation vorwiegend die Wärmeübertragung, wobei diese wiederum durch die Wärmeleitung der Schüttung limitiert wird. Diese Ergebnisse bestätigen sich in den experimentellen Daten, die im folgenden Kapitel erläutert werden.

## Kapitel 7

# Ergebnisse der Reaktionsbettuntersuchungen

Das Reaktionsbett wird im Rohrbündelwärmeübertrager (siehe Kapitel 3.2) untersucht, dessen Rohre der Modellgeometrie (Abb. 6.1) entsprechen. Ziel ist dabei die Untersuchung und der Nachweis der thermochemischen Energiespeicherung und -transformation im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C. Parallel zur Beschreibung und Interpretation der experimentell bestimmten Daten während der Be- und Entladung des Speichers erfolgt die Modellvalidierung. Für diese Untersuchungen liegt der Fokus auf den Temperaturen, die sich in der Schüttung während der Reaktion einstellen. Diese sind experimentell gut zu bestimmen und geben Aufschluss über das Reaktionsverhalten. Daraus werden mit Hilfe des Modells und der Sensitivitätsanalyse Interpretationen für die auftretenden Limitierungen während der Reaktion möglich. Dies wird in diesem Kapitel zunächst anhand der thermischen Beladung, anschließend anhand der Entladung des Speichers erläutert. Daraufhin erfolgt die Analyse der thermischen Leistung des Reaktors. Teile der experimentellen Daten stammen aus studentischen Abschlussarbeiten [34, 45]. Da das Material als Schüttung zyklert wird, werden ebenfalls Aussagen über makroskopische Änderungen im Reaktionsmaterial getroffen. Abschließend erfolgt die energetische und exergetische Bewertung des Reaktionssystems, um den Nutzen des Wärmetransformationsprozesses abschätzen zu können.

## 7.1 Versuchsdurchführung

Die Rohre des Rohrbündelwärmeübertragers werden mit 700 g Calciumchlorid-Dihydrat befüllt. Die erste Dehydratation wird analog zu den thermogravimetrischen Untersuchungen nicht berücksichtigt. Der Fokus liegt auf dem zweiten Reaktionszyklus. In Abb. 7.1 sind die Prozessbedingungen der Experimente im van't-Hoff-Diagramm aufgetragen. Die Beladung des Speichers soll für die ther-

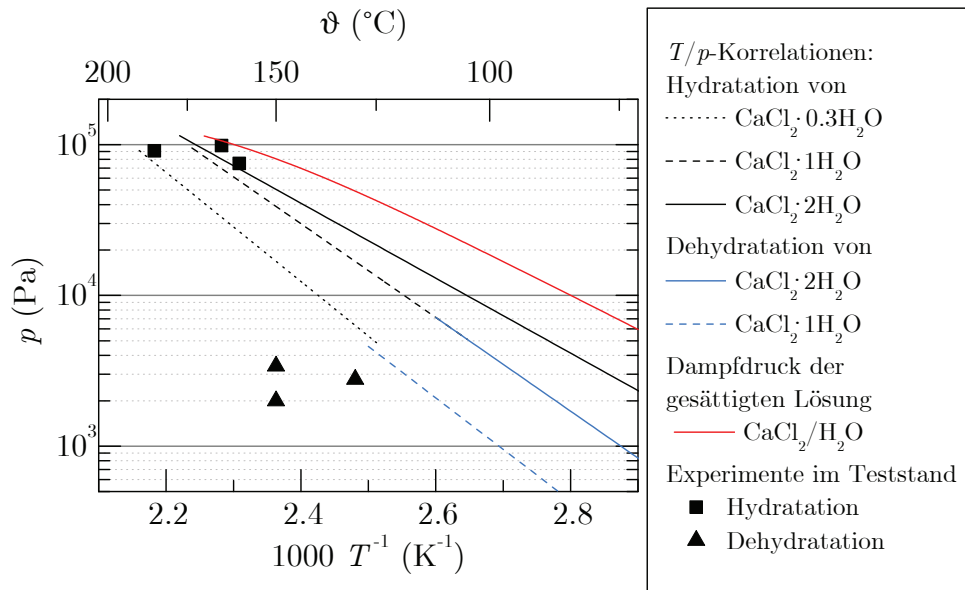


Abbildung 7.1: Betriebsparameter der Experimente im Reaktor.

mochemische Energietransformation bei möglichst tiefen Temperaturen und damit tiefen Dampfdrücken stattfinden. Dies wird im Experiment bei 130 °C und 150 °C durchgeführt. Dabei wird zunächst die gesamte Anlage evakuiert und der Kondensator auf 2.5 °C temperiert. Bei diesen Bedingungen kann ein Gesamtdruck in der Anlage von ca. 2 kPa gewährleistet werden.

Für die thermische Entladung des Speichers wird im Verdampfer ein Dampfdruck von 100 kPa zur Verfügung gestellt. Damit das Calciumchlorid nicht im eigenen Kristallwasser schmilzt, muss das gesamte Reaktionsbett eine Temperatur oberhalb der Gleichgewichtstemperatur des Phasenübergangs aufweisen. Dies wird sichergestellt, indem der Reaktor vor der Reaktion auf 165 °C aufgeheizt wird, wobei der Phasenübergang bei einem Dampfdruck von 100 kPa bei 161 °C stattfindet. Zur Untersuchung der maximalen Temperaturspreizung zwischen Be- und Entladung des Speichers wird eine einzelne Reaktionsstufe

(HI) bei ca. 100 kPa und 180 °C genutzt.

Da der zulässige Druck-Temperatur-Bereich sehr klein ist, ist zwischen den Halbzyklen auf eine gute Temperierung und geringe Temperaturgradienten zu achten, um einen Phasenübergang zu verhindern. Der Gesamtumsatz eines Halbzyklus ergibt sich aus der Änderung des Füllstands im Kondensator/Verdampfer. Dieser wird, zusätzlich zu kontinuierlichen In-situ-Messungen, bei Raumtemperatur vor und nach jedem Versuch bestimmt.

## 7.2 Thermische Beladung des Speichers

Zunächst wird die Dehydratation bei 150 °C (Abb. 7.2) erläutert. Der Gasdruck oberhalb der Schüttung wird mit Hilfe des Drucksensors oberhalb des Reaktors bestimmt. Beim Öffnen des Ventils zwischen Kondensator und Reaktor ( $t=0$  h) fällt das Drucksignal stark ab, was das Gleichgewicht hin zur Dehydratation verschiebt und damit das treibende Gefälle für die Reaktion darstellt. Während der Reaktion ist der Gasdruck nicht konstant, sondern

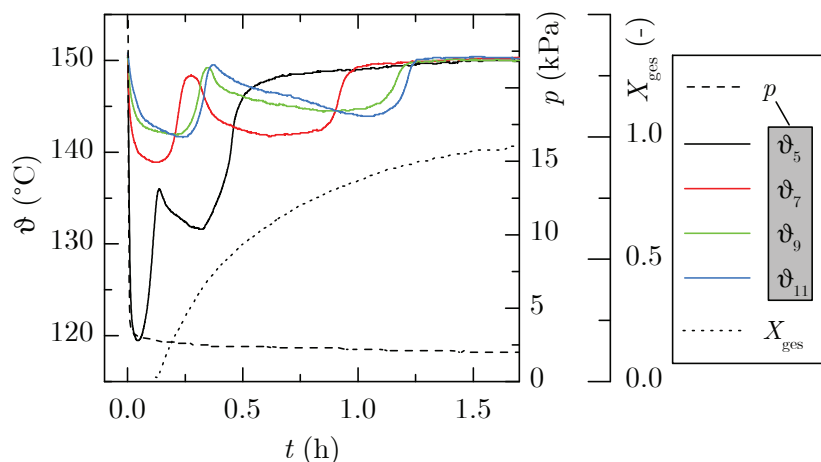


Abbildung 7.2: Experimentelle Ergebnisse der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat im Reaktor bei 150 °C.

sinkt kontinuierlich, bis er zum Ende der Reaktion den Wert von ca. 2 kPa erreicht. Damit der Wasserdampf, der während der Reaktion entsteht, kondensiert werden kann, muss ein Druckunterschied zwischen dem Reaktor und dem Kondensator vorliegen. Während der Reaktion fällt dieser allmählich ab, bis auch der Gasstrom vom Reaktor zum Kondensator am Ende der Reaktion

zum Erliegen kommt. Das kondensierte Wasser wird mittels Füllstandsmessung bestimmt und der daraus berechnete Umsatz belegt, dass die Reaktion nach 1.5 h nahezu vollständig abgelaufen ist.

Anhand des Verlaufs der Temperaturen im Reaktionsbett wird die Mehrstufigkeit der Reaktion ersichtlich. Der Temperaturverlauf an jeder Stelle im Reaktionsbett zeichnet sich durch zwei Minima aus, was die thermodynamische Beschreibung der Teilreaktionen DI, DII und DIII (Abschnitt 5.2.3) bestätigt. Zusätzlich verändern sich die Temperaturen im Festbett nicht simultan, sondern in Abhängigkeit von ihrer Position im Reaktionsbett. Das Thermoelement  $\vartheta_5$  (schwarze Linie) befindet sich weit oben im Reaktionsbett ( $z = 0.33$  m) und ist somit nur von wenig Schüttung überdeckt. Hier wird die tiefste Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  und die kürzeste Reaktionszeit (ca. 45 min) erreicht. Die Thermoelemente, die sich tiefer im Festbett befinden, zeigen höhere Temperaturen an. Mithilfe der Sensitivitätsanalyse wurde in Abschnitt 6.4 die Permeabilität der Schüttung als einflussreicher Parameter für den Ablauf der Reaktion im Festbett identifiziert.

Tatsächlich kann diese Abhängigkeit mit der Reduzierung des Druckverlustes in der Schüttung aufgehoben werden (vgl. Abb. 7.3). Hierfür werden Filterdrahttröhrchen als stabile Gaskanäle axial in die Schüttung eingebracht. Dadurch kann das Gas axial gut transportiert werden, während die Wege radial innerhalb der Schüttung nur kurz sind. Abbildung 7.3 zeigt die Messergebnisse,

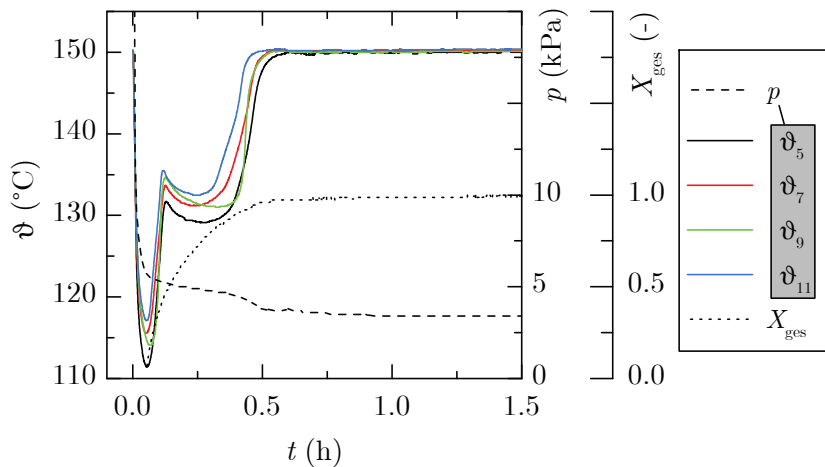


Abbildung 7.3: Experimentelle Ergebnisse der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat im Reaktor mit fixierten Gaskanälen bei  $150^\circ\text{C}$ .

die sich während der Dehydratation für die Schüttung mit Gaskanälen ergeben. Gemäß der aus dem Füllstand im Kondensator berechneten Umsatzkurve ist die Reaktion bereits nach ca. einer halben Stunde abgeschlossen. Damit wird durch den verbesserten Abtransport des Wasserdampfs die Reaktionszeit gegenüber dem unmodifizierten Reaktionsbett auf ein Drittel reduziert. Die Thermoelemente zeigen während der Reaktion an jeder radial zentrierten Position im Reaktionsbett zu jedem Zeitpunkt nahezu die gleichen Werte an. Folglich läuft die Dehydratation in ihren Einzelschritten in der gesamten Schüttung simultan ab.

Dieses Experiment wird mit Hilfe des Modells aus Kapitel 6 simuliert. Hierfür wird die Impulsbilanz des Gases nicht gelöst, da aufgrund der Gaskanäle ein idealer axialer Gastransport entlang der Schüttung und somit ein isotroper Wasserdampfdruck im gesamten Reaktionsbett angenommen werden kann. Die simulierten Daten weichen kaum von den gemessenen ab, wie Abb. 7.4 belegt. Dabei stimmt die simulierte Temperatur sehr gut mit der gemessenen überein und die zwei Minima der Kurve bestätigen die modellierte Mehrstufigkeit der Reaktion sowie die dazugehörigen Temperatur-Druck-Korrelationen. Der Umsatz, der aus der Füllstandsmessung im Reaktor berechnet wird (schwarze gestrichelte Linie), weist gegenüber dem simulierten Umsatzverlauf (rot) eine geringe Totzeit auf. Diese ist der Tatsache geschuldet, dass der freiwerdende Wasserdampf zunächst zum Kondensator gelangen muss, um dort in Form ei-

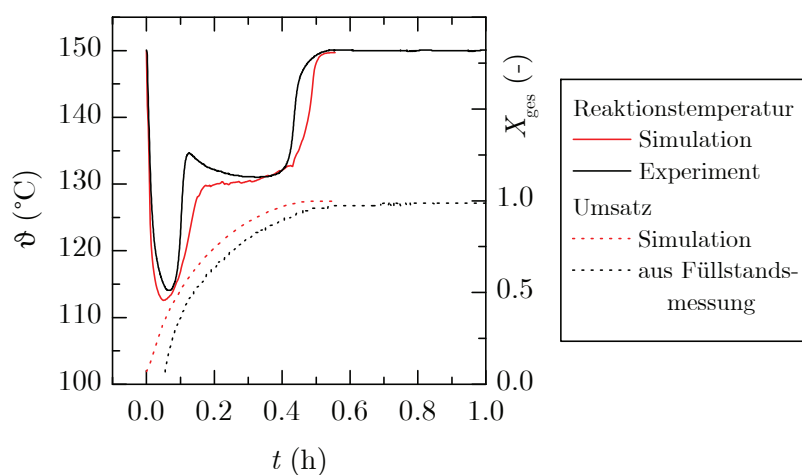


Abbildung 7.4: Modellvalidierung anhand der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat im Reaktor mit fixierten Gaskanälen bei 150 °C.

ner Füllstandsänderung im Kondensat detektiert zu werden. Insgesamt bildet das Modell das Verhalten im Reaktor korrekt ab.

Das Ziel der Wärmetransformation mittels Gas-Feststoff-Reaktionen ist es eine möglichst hohe Temperaturdifferenz zwischen Beladung und Entladung des Speichers zu erreichen. Die geringe Gasdurchlässigkeit der Schüttung verhindert jedoch eine tiefere Beladungstemperatur als 150 °C. Diese starke Limitierung wird mit Hilfe der Filterdrahtröhrchen aufgehoben, sodass auch tiefere Beladungstemperaturen möglich sind. In Abb. 7.5 sind die experimentell bestimmten Temperaturverläufe während der Dehydratation bei 130 °C aufgetragen. Die Beladung des Speichers bei dieser Temperatur dauert gegenüber derjenigen bei 150 °C ungefähr doppelt so lang. Aufgrund der Arrhenius-Abhängigkeit (Gl. 2.20), wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei der tieferen Reaktionstemperatur reduziert. Dieser kinetische Effekt wird noch durch einen thermodynamischen verstärkt, denn die Reaktion erzeugt aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts bei tieferer Temperatur einen tieferen Dampfdruck, was das treibende Gefälle für den Gastransport durch die Schüttung reduziert. Dennoch weist der Speicher eine akzeptable Beladungszeit von einer Stunde auf.

Die Temperaturen im Reaktor zeigen den zuvor diskutierten Verlauf, dem die Zwischenreaktionen zu Grunde liegen. Trotz der festen Gaskanäle in der Schüt-

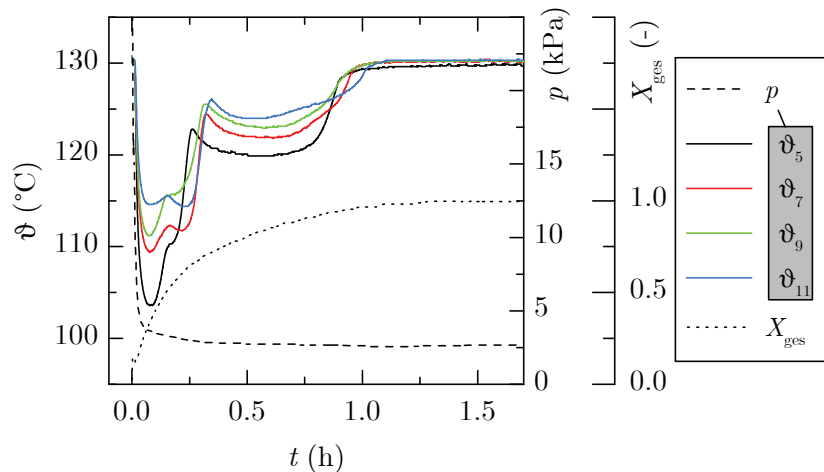


Abbildung 7.5: Experimentelle Ergebnisse der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat im Reaktor mit fixierten Gaskanälen bei 130 °C.



tung wird ein leichtes Gefälle in axialer Richtung der Reaktionsrohre sichtbar: Je tiefer in der Schüttung die Temperatur gemessen wird, desto höher ist diese. Die thermodynamische Beschreibung der Reaktion (Kapitel 5.2.3) kann hierfür eine Begründung liefern: Nach van't Hoff ist der Gasdruck mit der Reaktionstemperatur durch die Beziehung  $\ln(p) \propto T^{-1}$  verknüpft. Durch diesen logarithmischen Zusammenhang hat bei geringeren Gasdrücken eine kleine Druckänderung einen größeren Einfluss auf die Reaktionstemperatur. Dies ist im Vergleich der Experimente in den Abbildungen 7.3 und 7.5 der Fall. Bei dem Experiment mit einer Beladungstemperatur von 130 °C ist der Gasdruck in der Anlage geringer.

Mit Hilfe des Modells wird diese Dehydratation ebenfalls simuliert. Auch hier kann eine gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Größen beobachtet werden (Abb. 7.6), sodass die Validität des Modells der Dehydratation für den relevanten Druck- und Temperaturbereich bestätigt werden kann.

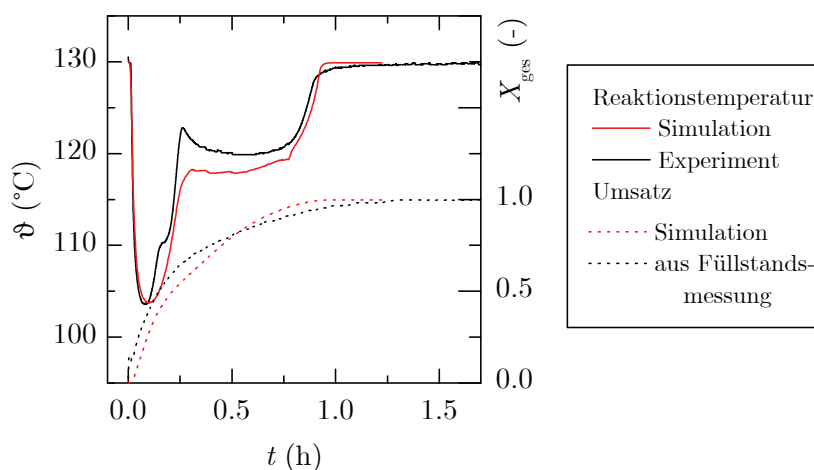


Abbildung 7.6: Modellvalidierung anhand der Dehydratation von Calciumchlorid-Dihydrat im Reaktor mit fixierten Gaskanälen bei 130 °C.

### 7.3 Thermische Entladung des Speichers

Um thermische Energie bei höheren Temperaturen aus dem Speicher auskoppeln zu können, wird die Hydratationsreaktion bei erhöhtem Wasserdampfdruck durchgeführt. Abbildung 7.7 zeigt die Ergebnisse des Experiments bei 75 kPa. Hierfür wird das Reaktionsbett auf 160 °C temperiert. Bei Zugabe des

Wasserdampfs schießen die Temperaturen im Reaktionsbett auf 185 °C. Dies entspricht bei 75 kPa der Gleichgewichtstemperatur für die Hydratationsreaktion HI, der Aufnahme von 0.3 mol H<sub>2</sub>O/mol CaCl<sub>2</sub> in den zuvor wasserfreien Kristall. Ist diese Zwischenreaktion abgeschlossen, so fällt die Temperatur auf ca. 167 °C. Bei dem vorliegenden Wasserdampfdruck entspricht dies der Gleichgewichtstemperatur für den Reaktionsschritt HII und somit der Bildung des Monohydrats. Dieser Schritt macht einen größeren Teil des Gesamtumsatzes aus und die Reaktionstemperatur ist tiefer, wodurch die treibende Temperaturdifferenz für die Wärmeübertragung kleiner ist. Folglich dauert diese Teilreaktion länger als die vorangegangene. Dabei bleibt die Temperatur über eine längere Zeit konstant und sinkt erst wieder, wenn der nächste Reaktionsschritt, die Hydratation zum Dihydrat (HIII) beginnt. Auch hier wird wieder die Gleichgewichtstemperatur erreicht und die Schüttung bleibt bei ca. 163 °C bis die Reaktion vollständig abgeschlossen ist. Die Differenz zur Temperatur des Wärmeträgerfluids beträgt nur noch 3 K. Somit dauert die gesamte Reaktion mehr als 3.3 h.

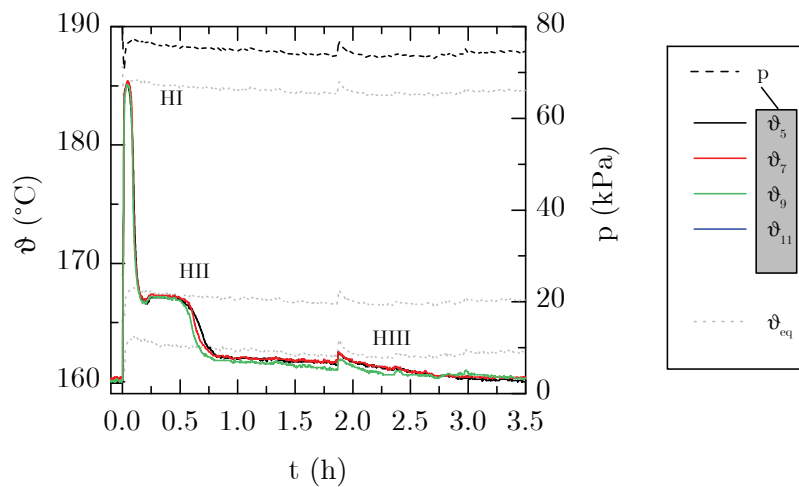


Abbildung 7.7: Hydratation der Calciumchloridschüttung im Reaktor bei 160 °C und einem Wasserdampfdruck von 75 kPa.

Obwohl das Experiment ohne feste Gaskanäle durchgeführt wird, reagiert die gesamte Schüttung simultan, d.h. zu jedem Zeitpunkt liegt an jeder Messstelle nahezu die gleiche Temperatur vor. Folglich spielt der Druckverlust des einströmenden Wasserdampfs bei diesem Reaktionsdruck keine Rolle und die Permeabilität der Schüttung limitiert die Reaktion nicht. Ein schnellerer Fort-

gang der Reaktion wäre folglich nur durch eine Verbesserung der Wärmeübertragung möglich.

In Abb. 7.8 ist die experimentell bestimmte Temperatur in der Schüttung und die im Modell simulierte Temperatur für die entsprechenden Randbedingungen eingezeichnet. Die sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt, dass die Annahme der dreistufigen Reaktion in Abschnitt 5.2.3 zutrifft und das Modell das Reaktionsverhalten in der Schüttung sehr gut abbildet. Zusätzlich bestätigt der simulierte Umsatz der Teilreaktionen HI, HII und HIII die Zuordnung der drei Temperaturbereiche zu den jeweiligen Reaktionsschritten, was die simulierten Umsatzkurven belegen.

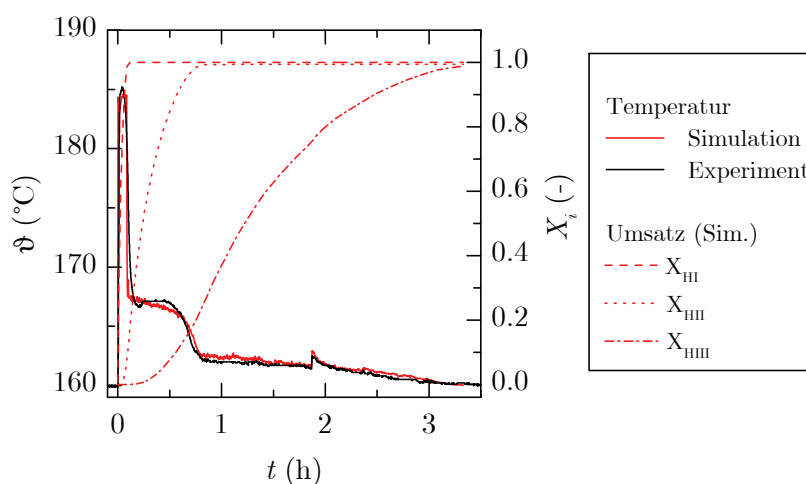


Abbildung 7.8: Modellvalidierung für die Hydratationsreaktion.

Analog verläuft die Hydratation bei einem Dampfdruck von ca. 100 kPa. Hier wird die Starttemperatur der Reaktion auf 165 °C erhöht um den Phasenübergang zur wässrigen Lösung zu verhindern (Abb. 7.9). Die Schüttung nimmt während dieses Experiments wiederum nacheinander die Gleichgewichtstemperaturen der einzelnen Reaktionsschritte HI, HII und HIII an. Dabei weisen die jeweiligen Gleichgewichtstemperaturen gegenüber der Temperatur des Wärmeträgerfluids eine größere Differenz auf als bei dem Experiment bei 75 kPa. Hierdurch kann das Reaktionsbett besser gekühlt und damit die Reaktionswärme schneller aus der Schüttung transportiert werden. Bei dem höheren Druck findet daher die Reaktion insgesamt schneller statt. Dies hat auch einen Einfluss auf den Gasdruck oberhalb der Schüttung. Er sinkt während der Reaktion deutlich ab und steigt erst wieder auf 100 kPa, wenn ca. 60 % der Gesamtreakti-

on abgeschlossen sind. Insgesamt dauert die Entladung des thermochemischen Speichers bei 165 °C ca. 1.5 h.

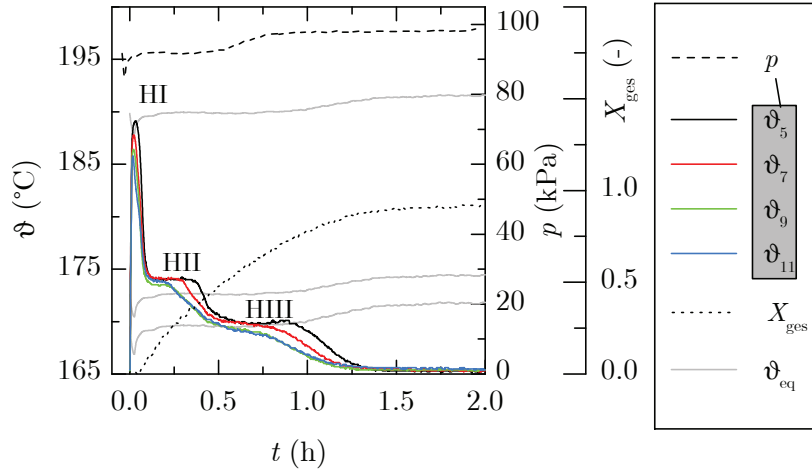


Abbildung 7.9: Hydratation von Calciumchlorid im Reaktor bei 165 °C und einem Wasserdampfdruck von 100 kPa.

In allen Experimenten der Hydratation von  $\text{CaCl}_2$  sind die Maximaltemperaturen im Festbett eindeutig der Mehrstufigkeit der Reaktion zuzuordnen. Um für den Wärmetransformationsprozess eine maximale Temperaturdifferenz zwischen Beladung und Entladung des Speichers zu ermöglichen, ist eine Beschränkung der Hydratation auf den ersten Reaktionsschritt (HI) notwendig. Dies führt bei 100 kPa Wasserdampfdruck zu einer Gleichgewichtstemperatur von über 190 °C. Durch Temperierung der Schüttung auf 180 °C kann die weitere Hydratation zu Monohydrat und Dihydrat verhindert werden, wie Abb. 7.10 zeigt. Gegenüber der Beladungstemperatur von 130 °C ermöglicht dies eine Wärmetransformation um ca. 50 K, allerdings mit einem auf 15 % reduzierten Umsatz.

## 7.4 Thermische Leistung des Speichers

Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor eignet sich gut, um die Vorgänge und Limitierungen der Gas-Feststoff-Reaktion zu analysieren. Obwohl er nicht darauf optimiert wurde möglichst hohe thermische Leistungen bei Be- oder Entladung zu erzielen, können die Laboruntersuchungen einen ersten Hinweis

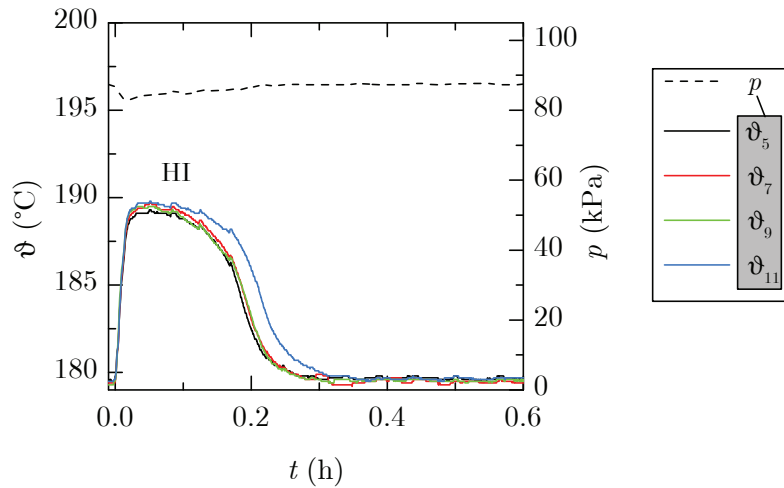


Abbildung 7.10: Hydratation von Calciumchlorid im Reaktor bei 180 °C und einem Wasserdampfdruck von 100 kPa.

darauf geben, welche Leistungen mit dem untersuchten Reaktionsmaterial erreicht werden können.

In Abb. 7.11 ist die thermische Leistung des Laborreaktors für die bereits erläuterten Experimente aufgetragen. Diese berechnet sich nach

$$\dot{Q}_{\text{WTF}} = \dot{M}_{\text{WTF}} \cdot c_{p,\text{WTF}} \cdot \Delta T_{\text{WTF}} \quad (7.1)$$

aus dem Massenstrom des Thermoöls  $\dot{M}_{\text{WTF}}$ , dessen Wärmekapazität  $c_{p,\text{WTF}}$  sowie der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{WTF}}$  zwischen dem Eintritt in den Reaktor und dem Austritt. Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeiten, kann der Wärmestrom mit einem Fehler von bis zu  $\pm 101 \text{ W}$  angegeben werden. Die Größtfehlerabschätzung ist in Anhang B.2.2 erläutert.

Die schwarzen Kurven in Abb. 7.11 stehen für die Beladung des Speichers. Hierbei sind die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Limitierungen auch am Wärmestrom sichtbar, der in die Schüttung eingekoppelt wird. Die größte thermische Leistung bei der Dehydratation ist für das Experiment bei 150 °C mit festen Gaskanälen in der Schüttung zu beobachten. Hier werden bis zu 600 W an die Schüttung übertragen. Ohne diese Verbesserung des Stofftransports durch Gaskanäle reduziert sich der Wärmestrom ebenso wie das bei einer tieferen Beladungstemperatur (hier 130 °C) der Fall ist.

Der Wärmestrom bei der Entladung ist demgegenüber etwas geringer. Hier werden bis zu 300 W zur Verfügung gestellt. Die geringere Leistung gegenüber

der Dehydratation liegt an den Gleichgewichtstemperaturen der einzelnen Reaktionsschritte. Diese weisen bei der Hydratation eine kleinere Temperaturdifferenz zur Öltemperatur auf als bei der Dehydratation. Vor allem der letzte Hydratationsschritt (HIII), der 50 % des Gesamtumsatzes ausmacht, erzeugt in der Schüttung lediglich eine Temperaturdifferenz zum Wärmeträgerfluid von 5 K. Tiefere Entladungstemperaturen führen jedoch dazu, dass die thermische Aufwertung der gespeicherten Energie deutlich geringer ausfällt und sind somit nicht im Sinne einer optimalen Wärmetransformation. Außerdem nimmt Calciumchlorid bei gleichbleibendem Druck und tieferen Temperaturen mehr Wasser in den Kristall auf, was zum Phasenübergang in die wässrige Lösung führt.

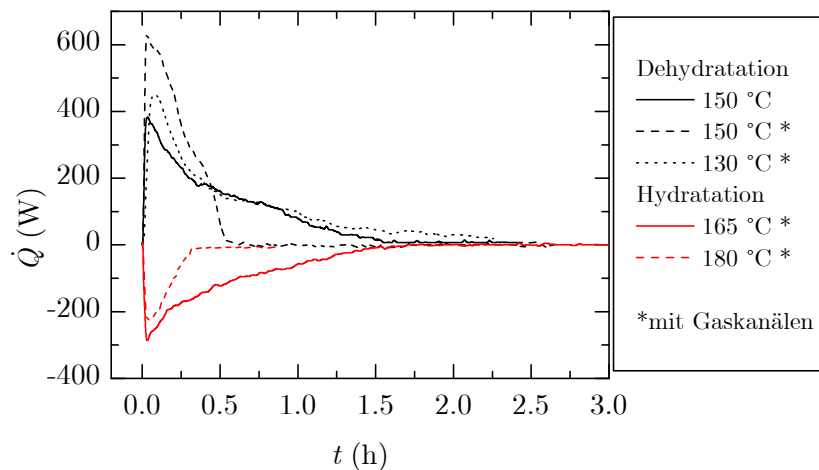


Abbildung 7.11: Wärmestrom, der während der Reaktion vom Wärmeträgerfluid an die Schüttung übertragen wird.

Bei allen Experimenten fällt der Wärmestrom mit der Reaktionszeit kontinuierlich ab. Dies hat zwei Ursachen:

1. Eine konstante Leistung wird durch die Mehrstufigkeit der Reaktion verhindert. Nur eine Reaktion, die in einem Schritt abläuft und einer thermodynamischen Gleichgewichtslinie folgt kann zu einer über die Reaktionszeit konstanten Leistung führen. Hierbei nimmt die gesamte Schüttung die Gleichgewichtstemperatur an und diese sinkt erst, wenn die Reaktion abgeschlossen ist. Dies ist der Fall für die Hydratation bei 180 °C (Abb. 7.10). Dennoch ist der vom Wärmeträgerfluid aufgenommene Wär-

mestrom in diesem Experiment nicht konstant, wie der gestrichelten roten Kurve in Abb. 7.11 zu entnehmen ist. Hier kommt die zweite Ursache zum Tragen.

2. Grundsätzlich spielt bei Festbetten die sich ausbildende Reaktionsfront eine große Rolle. Bisher wurden nur die Temperaturen diskutiert, die sich radial zentriert in der Schüttung befinden. Der lokale Umsatz muss jedoch nicht zwangsläufig in radialer Richtung gleich sein. Die Abbildungen 7.12a und b zeigen örtlich aufgelöst den Umsatz und die Temperatur, die sich aus der Simulation der Hydratation bei 180 °C ergeben. Demnach bildet sich eine Reaktionsfront ausgehend von der Rohrwand aus, die zur Rotationssymmetrieachse wandert. Folglich ist die Reaktion in der Schüttung nahe der Rohrwand zuerst abgeschlossen und das Material bildet fortan einen Wärmeübergangswiderstand für die Wärme, die nahe  $r = 0$  frei wird. Durch geeignete Reaktorkonstruktion kann eine solche Reaktionsfront dazu genutzt werden auch im Festbett eine konstante Reaktorleistung zu erzeugen. Dies ist bspw. möglich, wenn die Reaktionsfront sich vorwiegend in axialer Richtung bewegt.

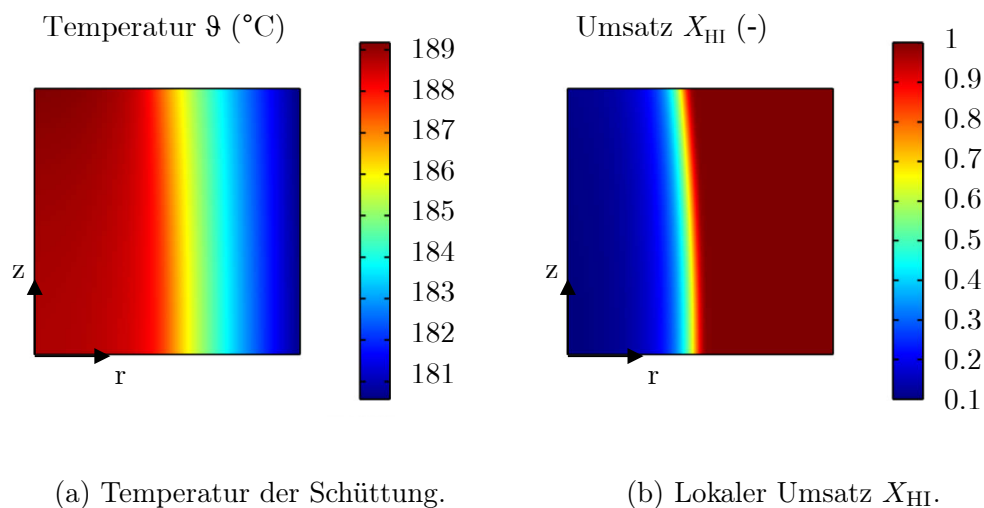


Abbildung 7.12: Simulationsergebnisse der Hydratation bei 180 °C für  $t = 8$  min.

## 7.5 Veränderungen im Reaktionsbett

Obwohl die Zyklenstabilität des Materials in der Thermoanalyse demonstriert wurde, weist die Schüttung nach einigen Hydratationen und Dehydratationen deutliche Veränderungen auf. In Abb. 7.13 sind Bilder des zyklisierten Materials zu sehen. Zum einen findet eine Agglomeration der Partikel statt, was sich daran zeigt, dass die Schüttung beim Leeren der Reaktorrohre nicht mehr als lose Partikel, sondern als fester hochporöser Zusammenschluss vorliegt. Außerdem bilden sich Brücken, Lücken und Kanäle in der Schüttung, was zur Veränderung der thermophysikalischen Eigenschaften wie der Wärmeleitfähigkeit und Permeabilität führen kann und eine homogene Verteilung der Reaktionswärme beeinträchtigt. In einem optimalen Energiespeicher sollten daher nicht nur die reaktionsspezifischen Größen, wie Thermodynamik und Reaktionskinetik über die Zyklen stabil sein, sondern auch die Schüttungseigenschaften. Diese Anforderungen kann das Referenzmaterial  $\text{CaCl}_2$  nicht erfüllen. Da die gewählten Prozessbedingungen bei der Hydratation sehr nah am Phasenübergang zur wässrigen Lösung liegen, ist davon auszugehen, dass ein Schmelzen im eigenen Kristallwasser an den Partikeloberflächen stattfindet. Im Laufe der Reaktion verbinden sich daher die Partikel zu größeren Agglomeraten. Somit bestätigen die Experimente im Laborteststand die Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung des Materials (Abschnitt 5.2.4).

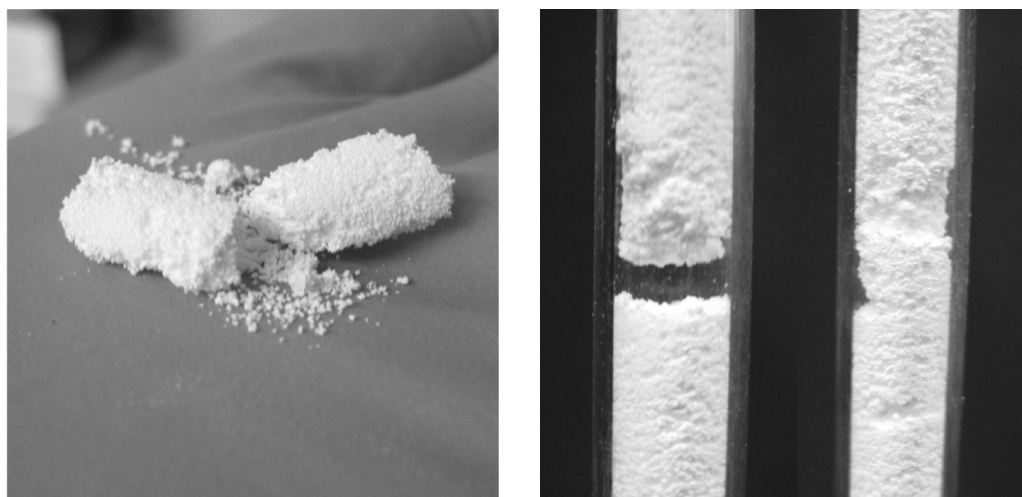


Abbildung 7.13: Agglomerat-, Hohlraum- und Kanalbildung in der zyklisierten Calciumchloridschüttung.



Während der Reaktion ist die Schüttung zudem hohen Strömungsgeschwindigkeiten ausgesetzt. Das äußert sich vor allem während der Dehydratation, da das Gasvolumen im Unterdruck deutlich höher ist als bei Standarddruck. Wird die Dehydratation ohne Filterdrahtröhrchen durchgeführt, muss der gesamte frei werdende Wasserdampf durch die Schüttung strömen. Aus der Änderung des Füllstands kann die zu einem bestimmten Zeitpunkt durch die Schüttung strömende Wassermenge abgeschätzt werden. Bei der Dehydratation bei 150 °C ohne Filterdrahtröhrchen (Abb. 7.2) sind es 15 min nach Start der Reaktion ca.  $0.07 \text{ g s}^{-1}$ . Bei 31 Rohren von 9 mm Durchmesser und einem Hohlraumanteil von 0.45 ergibt dies eine Gasgeschwindigkeit von über  $5.7 \text{ m s}^{-1}$ . Nach Missen et al. [61] muss jedoch bereits ab einer Strömungsgeschwindigkeit von  $0.5 \text{ m s}^{-1}$  mit der Fluidisierung der Schüttung gerechnet werden. Demnach kann es bei der Dehydratation zu Bewegungen und Aufwirbelung im Reaktionsbett kommen, wodurch wiederum die Schüttungsparameter anisotrop sind. Davon ist vor allem die Permeabilität der Schüttung betroffen. Diese hat, wie aus der Sensitivitätsanalyse (Abschnitt 6.4) folgt, den größten Einfluss auf die Aufspreizung der Temperaturen über der Betthöhe. Bei einer Anisotropie der Permeabilität kann daher das in Kapitel 6 beschriebene Modell die Dehydratationsexperimente ohne feste Gaskanäle im Reaktor nur qualitativ abbilden.

## 7.6 Folgerungen

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen im Laborteststand konnte die thermochemische Energiespeicherung und Wärmetransformation mit Calciumchlorid und Wasserdampf im relevanten Temperaturbereich demonstriert werden. Die Gas-Feststoff-Reaktion zeigt dabei auch im Temperaturverlauf innerhalb des Reaktors ihre Mehrstufigkeit. Anhand dieser Daten wurde das in Kapitel 6 beschriebene Modell und damit die vorangegangene Charakterisierung des Reaktionssystems validiert.

Während der Be- und Entladung des Speichers sind verschiedene Limitierungen, die auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken, sichtbar. Die makroskopische Stofftransportlimitierung aufgrund der Gasdurchlässigkeit der Schüttung spielt vor allem bei geringen Gasdrücken eine Rolle. Diese Limitierung kann durch Filterdrahtröhrchen aufgehoben werden, was die Reaktionszeiten deut-

lich verkürzt. Bei Wasserdampfdrücken um 100 kPa spielt diese Limitierung keine Rolle. Die Entladeleistung des Speichers wird daher lediglich durch die Wärmeübertragung begrenzt.

Im Reaktor wird eine energetische Speicherdichte von  $216 \text{ kWh m}^{-3}$  erreicht. Dabei kann ein Temperaturhub zwischen Be- und Entladung des Speichers von 35 K bei voller Speicherdichte erzielt werden. Hierfür beträgt die minimale Beladungstemperatur  $130^\circ\text{C}$ . Theoretisch sind zwar tiefere Beladungstemperaturen möglich, diese können jedoch aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit und der Notwendigkeit tieferer Wasserdampfdrücke experimentell nicht bestätigt werden. Für die Entladung wurde eine maximale Temperatur von  $165^\circ\text{C}$  nachgewiesen. Bei gleichbleibender Speicherdichte und damit vollem Umsatz der Reaktion ist eine höhere Entladungstemperatur bei höheren Wasserdampfdrücken nicht möglich, da sonst der Schmelzpunkt von Calciumchlorid-Dihydrat überschritten wird. Jedoch kann der erste Reaktionsschritt der Hydratation (bis  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ ) zur Wärmetransformation genutzt werden, was zu einer thermischen Entladung bei  $180^\circ\text{C}$  führt. Dies erhöht die Temperaturdifferenz zwischen Be- und Entladung des Speichers auf 50 K, senkt jedoch gleichzeitig die Speicherdichte aufgrund des eingeschränkten Umsatzes. In Abb. 7.14 werden diese Ergebnisse zusammengefasst, wobei noch eine zusätzliche Betriebsmöglichkeit den Graphen ergänzt: Während auf der einen Seite eine Erhöhung des Temperaturhubs der Wärmetransformation durch Absenkung der Speicherdichte möglich ist, kann auf der anderen Seite eine Erhöhung der Speicherdichte durch Absenkung des Temperaturhubs erzielt werden. Dies ist der Fall, wenn eine Hydratation bis in die wässrige Lösung, bspw. bis zum Hexahydrat zugelassen wird. Dann ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von  $361 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ CaCl}_2$ , die die energetische Speicherdichte auf  $393 \text{ kWh m}^{-3}$  steigen lässt. Bei einer Hydratation unter 100 kPa Wasserdampf müsste das Material auf ca.  $130^\circ\text{C}$  temperiert werden, wodurch sich gegenüber der Dehydratation kein Temperaturhub mehr aufbauen lässt.

Die optimale Betriebsweise hängt demnach von den Anforderungen an den thermochemischen Energiespeicher und Wärmetransformator ab. Insgesamt liefert die Wärmetransformation mit Gas-Feststoff-Reaktionen vielversprechende Betriebsmöglichkeiten für die Nutzung industrieller Abwärme, wobei eine mehrstufige Reaktion das Potential zur Wärmetransformation limitiert.

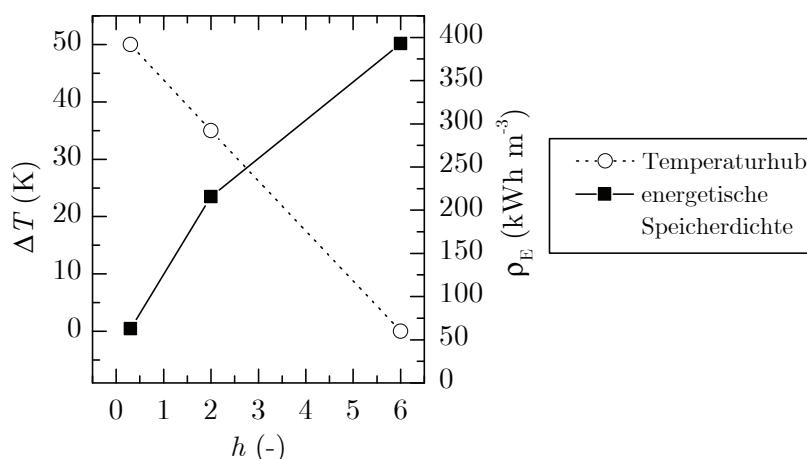


Abbildung 7.14: Vergleich von energetischer Speicherdichte und Temperaturhub der Wärmetransformation für verschiedene Betriebsweisen des Reaktionssystems  $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ , für die energetische Speicherdichte wird ein Hohlraumanteil von 0.5 angenommen.

Hinsichtlich des Zyklensverhaltens konnte eine deutliche Veränderung des Reaktionsmaterials beobachtet werden. Zwar ist die Reaktion an sich reversibel und zyklenstabil, doch die Schüttung neigt zur Agglomeration und Hohlraumbildung. Diese Veränderungen werden besonders deutlich, wenn das Reaktionsbett vor Beginn der Hydratation nicht homogen temperiert ist. Dann bilden sich lokal Verbindungen höherer Hydratstufen, die im eigenen Kristallwasser schmelzen, bei Entwässerung verklumpen und an die Rohrwand anbacken. Träger wie Silikagel-Strukturen [2] können diese Effekte abmildern, erhöhen jedoch deutlich das Volumen der Schüttung.

## 7.7 Energetische und exergetische Bewertung des Reaktionssystems

Wirkungsgrade stellen die Grundlage für die Vergleichbarkeit und Bewertung verschiedener Prozesse dar. Für ein geschlossenes System, wie es in dieser Arbeit diskutiert wird, spielen die vier in Abb. 2.1b dargestellten Enthalpien eine Rolle. Während der Beladung des Speichers muss auf dem Temperaturniveau der Prozessabwärme  $T_{\text{ab}}$  die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  in den Speicher einge-

koppelt werden. Der dabei freiwerdende Wasserdampf wird kondensiert und die Kondensationsenthalpie  $\Delta_V H$  wird frei. Für die thermische Entladung des Speichers muss Wasserdampf bei höherem Druck zur Verfügung gestellt werden. Dabei wird angenommen, dass Wasser maximal auf dem Temperaturniveau der Prozessabwärme verdampft wird. Folglich muss bei dieser Temperatur  $T_V$  die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_V H$  aufgebracht werden. Der Wasserdampf wird dem wasserfreien Reaktionsbett zur Verfügung gestellt, sodass die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  bei einem höheren Temperaturniveau  $T_{\text{nutz}}$  frei wird. Dies stellt den wichtigsten Nutzen dieses Prozesses dar.

Der energetische Wirkungsgrad  $\eta_{\text{en}}$  setzt den energetischen Nutzen und den Aufwand zueinander ins Verhältnis. Dieser berechnet sich nach

$$\eta_{\text{en}} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\Delta_V H^\ominus + \Delta_R H^\ominus}{\Delta_V H^\ominus + \Delta_R H^\ominus} \quad (7.2)$$

für den hier untersuchten Prozess. Ist die Kondensationsenthalpie nutzbar, so beträgt der energetische Wirkungsgrad eins. Da es sich hierbei jedoch um einen Wärmestrom bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen handelt, ist anzunehmen, dass dieser nicht nutzbar ist, und  $\Delta_V H^\ominus$  im Zähler der Gl. 7.2 entfällt. Die Abschätzungen beinhalten Enthalpien bei Standardbedingungen, da die Temperaturabhängigkeit für die Berechnungen der Enthalpien und der Wirkungsgrade eine Abweichung von weniger als 5 % bewirkt. Das Sankey-Diagramm in Abb. 7.15 stellt die Enthalpien des Wärmetransformationsprozesses mit Calciumchlorid mit Wasserdampf (Gl. 5.2) dar. Daraus ergibt sich  $\eta_{\text{en}} = 0.58$ . Folglich werden 58 % der für Verdampfung und Dehydratation aufgebrachten thermischen Energie als Nutzwärme frei. Der nicht nutzbare Anteil wird durch die Kondensation bei Umgebungstemperatur eingenommen. Doch

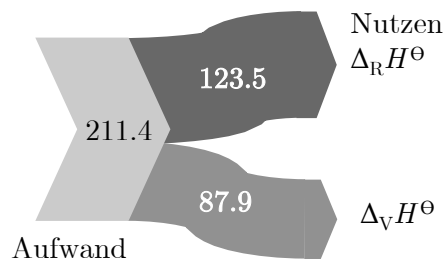


Abbildung 7.15: Sankeydiagramm, Enthalpieangaben in kJ/mol  $\text{CaCl}_2$ .

dieser Wirkungsgrad spiegelt den tatsächlichen Nutzen des Prozesses nur unzureichend wider, denn durch die thermische Aufwertung der Abwärme ist diese besser in Industrieprozesse zu integrieren und damit wertvoller. Der exergetische Wirkungsgrad  $\eta_{\text{ex}}$  bildet die Aufwertung der thermischen Energie ab und wird für den Wärmetransformationsprozess nach

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{(1 - \frac{T_u}{T_{\text{nutz}}})\Delta_R H^\ominus}{(1 - \frac{T_u}{T_V})\Delta_V H^\ominus + (1 - \frac{T_u}{T_{\text{ab}}})\Delta_R H^\ominus} \quad (7.3)$$

berechnet. Einige Abschätzungen von  $\eta_{\text{ex}}$  für den Wärmetransformationsprozess mit Calciumchlorid und Wasserdampf sind in Tab. 7.1 zusammengestellt. Mit Gl. 2.9 lässt sich für eine ideale Reaktion von Calciumchlorid mit Wasserdampf der mögliche Temperaturhub durch Wärmetransformation berechnen. Dabei wird für die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus = 123.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  verwendet (vgl. Tab. 5.2). Beim Referenzdruck  $p^+ = 100 \text{ kPa}$  wird eine Gleichgewichtstemperatur von  $T^+ = 453 \text{ K}$  angenommen. Wird bei  $T_u = 298 \text{ K}$  kondensiert, so ergibt sich ein Druck  $p_1 = 3 \text{ kPa}$  und damit eine Gleichgewichtstemperatur für die Dehydratation von  $T_{\text{ab}} = 373 \text{ K}$ . Nach Gl. 7.3 kann hiermit ein exergetischer Wirkungsgrad von nahezu eins erreicht werden.

Dieser ideale Fall für die Wärmetransformation wird in Realität aus zwei Gründen nicht erreicht:

1. Die endotherme Reaktion kann bei einer Temperatur von umgerechnet  $100^\circ\text{C}$  im Experiment nicht ablaufen. Wie in Abschnitt 7.2 beschrieben werden für die Beladung des Speichers mindestens  $130^\circ\text{C}$  benötigt.
2. Die Mehrstufigkeit der Reaktion ermöglicht bei ca.  $100 \text{ kPa}$  nur einen sehr kleinen Teil der thermischen Energie bei  $180^\circ\text{C}$  freizusetzen. Der größte Anteil der Reaktion wird bei tieferen Temperaturen umgesetzt, da die Reaktionsschritte HII und HIII tiefere Reaktionstemperaturen aufweisen.

Folglich beträgt der exergetische Wirkungsgrad für die Gesamtreaktion anhand der experimentellen Ergebnisse  $79\%$ . Wird nur eine Stufe der Reaktion genutzt und somit nur die Hydratation bis  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt, kann eine größere Differenz zwischen Beladungs- und Entladungstemperatur des thermischen Speichers ermöglicht werden. Folglich steigt  $\eta_{\text{ex}}$  auf  $93\%$ . Gleichzeitig sinkt jedoch die energetische Speicherdichte des Systems auf  $30\%$  der Speicherdichte der Gesamtreaktion, wie in Abschnitt 7.6 beschrieben.

Tabelle 7.1: Abschätzung des exergetischen Wirkungsgrads  $\eta_{\text{ex}}$  der Wärmetransformation mit Calciumchlorid und Wasserdampf.

	$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$ (kJ/mol)	$T_{\text{nutz}}$ (K)	$T_{\text{ab}}$ (K)	$T_{\text{V}}$ (K)	$\eta_{\text{ex}}$ (-)
ideal	123.5	453	373	373	$\approx 1$
CaCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O					
real	123.5	438	403	373	0.79
CaCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O					
CaCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> · 0.3H <sub>2</sub> O	24.7	453	403	373	0.93

Die Beurteilung der Werte des energetischen und exergetischen Wirkungsgrads hängt maßgeblich davon ab, welche alternativen Verwertungsmöglichkeiten der thermischen Energie möglich sind und welchen Nutzen das höhere Temperaturniveau in einem industriellen Prozess bringt. Dies kann nur im Kontext der tatsächlichen Anwendung bewertet werden und geht daher über den Fokus dieser Arbeit hinaus.

## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

Die Integration industrieller Abwärme aus chemischen Prozessen weist ein hohes Potential für die Einsparung von Primärenergieträgern auf. Durch die fluktuierende Verfügbarkeit und das häufig zu geringe Temperaturniveau der Abwärme ist die Nutzung jedoch stark eingeschränkt. Gas-Feststoff-Reaktionen können sowohl eine Pufferung als auch eine Aufwertung thermischer Energie gewährleisten und damit die Wärmeintegration auch dort ermöglichen, wo Abwärme nur zeitlich begrenzt oder bei zu tiefen Temperaturen zur Verfügung steht. Diese Arbeit bildet die Grundlage für die Weiterentwicklung und Auslegung solcher Prozesse im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C. Sie beinhaltet Ergebnisse zu den vier essentiellen Untersuchungsschwerpunkten Materialauswahl, Materialcharakterisierung, Modellierung und experimenteller Nachweis im Labormaßstab.

Ausgehend von Literaturvorschlägen und thermodynamischen Berechnungen wurden sechs potentielle Reaktionssysteme ausgesucht und experimentell untersucht. Dabei weist Wasserdampf als gasförmiger Reaktionspartner einige verfahrenstechnische Vorteile auf und reagiert mit Salzen im relevanten Temperaturbereich. Aus den experimentellen Untersuchungen wurde die Reaktion von Calciumchlorid mit Wasserdampf als geeignetes Referenzsystem identifiziert. Es zeigt im relevanten Temperaturbereich eine vollständige und reversible Reaktion bei hoher Reaktionsenthalpie und ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit. Zudem ist Calciumchlorid weder toxisch noch umweltschädlich und weist eine gute Verfügbarkeit auf.

Die Charakterisierung des Reaktionssystems Calciumchlorid/Wasser im Hin-

blick auf seine Thermodynamik, Reaktionskinetik und thermophysikalischen Eigenschaften liefert die für den Betrieb des Speichers und Wärmetransformators notwendigen Prozessparameter. In den experimentellen Untersuchungen zeigt sich die hohe Komplexität der Reaktion durch Zwischenprodukte, metastabile Phasen und die Möglichkeit des Schmelzens im eigenen Kristallwasser. Die Reversibilität und Zyklenstabilität der Gas-Feststoff-Reaktion von Calciumchlorid-Anhydrat zu -Dihydrat wurde in den Untersuchungen über mehr als zwanzig Zyklen nachgewiesen. Die hierbei auftretenden zum Teil metastabilen Zwischenprodukte sind  $\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ . Hierfür ist eine dreistufige Temperatur-Druck-Korrelation experimentell mittels Thermogravimetrie bestimmt worden, aus der die notwendigen Betriebsparameter des thermochemischen Energiespeichers und Wärmetransformators abgeleitet werden können. Mit dem in dieser Arbeit gewählten Referenzsystem Calciumchlorid/Wasserdampf ist eine energetische Speicherdichte von  $216 \text{ kWh m}^{-3}$  und eine theoretische thermische Energietransformation von ca.  $113^\circ\text{C}$  auf  $173^\circ\text{C}$  möglich. Dieser Temperaturhub kann unter anderem durch die Geschwindigkeit der Reaktion eingeschränkt werden. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wurde anhand von thermogravimetrischen Experimenten in einem kinetischen Modell sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückreaktion dreistufig abgebildet und validiert. Die detaillierte Analyse der Reaktion von Calciumchlorid und Wasserdampf erweitert damit den Stand des Wissens um die thermodynamischen Temperatur-Druck-Korrelationen bei Drücken bis zu 100 kPa und die dazugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten der De- und Rehydratation. Zusätzliche Limitierungen treten aufgrund der begrenzten Wärmeleitfähigkeit der Feststoffschüttung des Reaktionsmaterials auf. Experimentelle Untersuchungen zeigen eine dominante Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Schüttdichte und dem Gasdruck.

Für die Trennung und Identifikation limitierender Größen auf die Be- und Entladung des thermochemischen Speichers wurde ein FEM-Modell der Festbettschüttung von Calciumchlorid erstellt. Die Modellparameter basieren auf der theoretischen und experimentellen Charakterisierung des Materials und beinhalten neben Literaturdaten die zuvor beschriebenen Ergebnisse der thermodynamischen, kinetischen und thermophysikalischen Untersuchungen. Mit Hilfe der Experimente in einem Laborreaktor konnte das Modell validiert wer-



den. Eine Sensitivitätsanalyse der Modellparameter ergibt, dass für eine Optimierung des Speicherbetriebs die Permeabilität und die Wärmeleitfähigkeit der Festbettschüttung die stärksten Einflussfaktoren sind. Diese bieten folglich das größte Potential für eine Weiterentwicklung des Speichermaterials und des Reaktors.

Die experimentelle Untersuchung der thermochemischen Energiespeicherung und -transformation wurde in einem Teststand im Labormaßstab durchgeführt. Dabei wurde ein geschlossenes Betriebskonzept gewählt, das sich dadurch auszeichnet, dass der bei der Dehydratation frei werdende Wasserdampf im Unterdruck kondensiert und bei Normaldruck für die Rückreaktion wieder verdampft wird. Der verwendete Rohrbündelwärmeübertrager enthält 700 g Calciumchlorid-Dihydrat und weist damit eine Speicherkapazität von 550 kJ auf. Die Stofftransportlimitierung durch die Permeabilität der Schüttung ist bei Experimenten im Unterdruck und damit besonders für die Dehydratation ausgeprägt. Da die Schüttung über die Reaktionsbetthöhe nicht simultan reagiert, wird die Beladung des Speichers gehemmt. Fixe Gaskanäle verbessern den Stofftransport durch die Schüttung und die Reaktion kann sowohl deutlich schneller als auch bei tieferen Temperaturen ablaufen. Die Wärmetransformation mit der Gas-Feststoff-Reaktion von Calciumchlorid und Wasserdampf wurde in dieser Arbeit erstmalig im Labormaßstab zwischen 130 °C und 165 °C bei vollem Umsatz zwischen Anhydrat und Dihydrat nachgewiesen. Dabei weist der Prozess einen energetischen bzw. exergetischen Wirkungsgrad von 58 % bzw. 79 % auf.

Die vorliegende Arbeit beschreibt folglich die Entwicklung eines Speichers und Transformators thermischer Energie ausgehend von der grundlegenden Fragestellung der Abwärmenutzung über die Materialauswahl bis hin zur Demonstration im Labormaßstab. Eine industrielle Anwendung dieser Technologie erfordert jedoch den Betrieb der Gas-Feststoff-Reaktion in Großanlagen. Hierfür ist eine Weiterentwicklung des Reaktionssystems, des Reaktorkonzepts sowie des Prozesses nötig:

Das Reaktionssystem Calciumchlorid/Wasser lässt sich experimentell nur unter bestimmten Bedingungen reversibel umsetzen. Der Phasenübergang zur wässrigen Lösung kann zu starken Irreversibilitäten im Reaktionsverhalten der Schüttung führen. Dies lässt sich im Laborreaktor durch ausgiebige Temperie-

rung bis hin zum thermischen Gleichgewicht unterbinden. In einer großtechnischen Anlage, könnte der Betrieb dieser Reaktion jedoch problematisch werden. Eine Weiterentwicklung zum Kompositmaterial, bspw. mit Trägermaterialien oder einer Verkapselung, kann die physikalischen Eigenschaften des Materials deutlich verbessern. Hierbei ist die höhere Stabilität des Materials gegen die Reduktion der energetischen Speicherdichte abzuwägen. Die Mehrstufigkeit der Reaktion von Calciumchlorid und Wasserdampf limitiert zudem das Potential für die Wärmetransformation deutlich. Aus diesem Grund sollten, aufbauend auf den Erkenntnissen aus dieser Arbeit, alternative Reaktionssysteme untersucht werden, die im Idealfall weder eine Mehrstufigkeit noch einen Phasenübergang im relevanten Temperatur-Druck-Bereich aufweisen.

Der verwendete Laborreaktor wurde für die Untersuchung der Wärme- und Stofftransportlimitierungen gewählt. Für ein Upscaling der Anlage ist somit eine Überarbeitung des Reaktorkonzepts notwendig. Das in dieser Arbeit parametrisierte und validierte Modell ist auch für andere Reaktorgeometrien gültig und kann somit für die Weiterentwicklung und Optimierung von Reaktoren verwendet werden.

Die geschlossene Betriebsweise eignet sich ideal zur Untersuchung der Vorgänge in der Schüttung ohne Störeinflüsse durch Fremdstoffe. Da in industriellen Prozessen neben Abwärme jedoch oft auch feuchte Abgase ungenutzt an die Umgebung abgegeben werden, könnte zusätzlich zur thermischen auch die stoffliche Nutzung ganz neue verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung bieten [62]. Durch die Nutzung von Wasserdampf als gasförmiger Reaktionspartner für die Wärmetransformation ist dies bspw. in Trocknungsprozessen möglich. In einer offenen Betriebsweise kann mithilfe eines warmen, trockenen Luftstroms Wasser aus einem Feststoff ausgetrieben und somit der Speicher beladen werden. Ein feuchter Gasstrom liefert bei der Rückreaktion den notwendigen Wasserdampf für die Entladung des Speichers. Da der Betrieb unter Normaldruck ablaufen kann, könnte auf aufwendige Vakuumkomponenten verzichtet werden.

Die vorliegende Arbeit stellt für diese Weiterentwicklungen eine Grundlage dar, da die Ergebnisse über die in der Festbettschüttung auftretenden Limitierungen der Reaktion von Calciumchlorid und Wasser wichtige Erkenntnisse liefern, die sich sehr gut auf andere Hydratsysteme übertragen lassen. Zudem kann die

entwickelte Methodik für eine weitere Analyse von Gas-Feststoff-Reaktionen zur thermochemischen Energiespeicherung und Wärmetransformation genutzt werden und somit einen Beitrag zur künftigen Verwertung industrieller Abwärme leisten. Die Bedeutung der Effizienzsteigerung durch Abwärmenutzung ist in den letzten Jahrzehnten deutlich gestiegen. Dennoch liegt der Fokus der Entwicklungen nach wie vor auf der effizienten Nutzung mechanischer und elektrischer Energie. Da nach Mayer jedoch Wärme und mechanische Arbeit äquivalent sind [58], sollte thermische Energie mit vergleichbarer Anstrengung gespeichert und verwertet werden. Nur dadurch wird eine signifikante Einsparung von Primärenergieträgern und Reduktion von Kohlenstoffdioxidemissionen erzielt.



# Anhang A

## Zu den Materialuntersuchungen

### A.1 Verwendete Materialien

Zur Auswahl geeigneter Reaktionssysteme und für die Untersuchungen zum Referenzreaktionssystem werden kommerziell verfügbare, analysenreine Materialien verwendet. Nicht pulverförmige Stoffe werden von Hand gemörsert.

- Magnesiumsulfat-Heptahydrat,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , > 99 %, Fluka Chemie AG
- Calciumsulfat-Dihydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , > 99 %, Merck KGaA
- Kupfersulfat-Pentahydrat,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , > 99 %, Merck KGaA
- Natriumsulfid-Hydrat,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , > 60 %, Fluka Analytical
- Magnesiumchlorid,  $\text{MgCl}_2$ , wasserfrei zur Synthese,  $\geq 98 \%$ , Merck Schuchardt OHG
- Calciumchlorid-Dihydrat,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99 % - 102 %, Merck KGaA
- Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , wasserfrei,  $\geq 98 \%$ , Merck KGaA

Zusätzlich wird Calciumchlorid-Dihydrat der Firma Macco Organique, vor allem in den Experimenten am Teststand, untersucht. Der Händler Magnesia Lüneburg gibt aus der chemischen Analyse die folgenden Werte an:

Tabelle A.1: Chemische Analyse von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Macco Organique, Magnesia 4155, [56].

Gehalt	97 - 103 %
As	$\leq 3$ ppm
Fluorid	$\leq 40$ ppm
Pb	$\leq 10$ ppm
$\text{SO}_4$	$< 0.03$ %
Al	$< 1$ ppm
Schwermetalle	$< 10$ ppm
Fe	$< 10$ ppm
Magnesium- und Alkalimetalle	$< 0.5$ %
Magnesium- und Alkalisalze	$\leq 5$ %
pH-Wert	4.5 - 9.2
Dichte	700 g/l
Löslichkeit in Wasser (20 °C)	830 g/l

## A.2 Thermoanalyse

Tabelle A.2: Einstellung der Thermoanalyse.

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (kPa)	$T_{\text{TP}}$ (°C)	$\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ (g h <sup>-1</sup> )	$\dot{V}_{\text{N}_2}$ (N-mL min <sup>-1</sup> )	$T_{\text{AB}}$ (°C)	$T_{\text{TL}}$ (°C)	$T_{\text{S}}$ (°C)
4.9	33	0.25	95	75	45	45
9.9	46	0.5	90	85	55	55
19.0	60	0.95	80	100	70	70
44.5	79	2.255	53	120	90	90
96.5	100	4.82	0	140	110	110

Bedeutung der Zeichen:

$T_{\text{TP}}$ : Taupunkt

$\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ : Wassermassenstrom, der verdampft wird

$\dot{V}_{\text{N}_2}$ : Volumenstrom Stickstoff, der mit Wasserdampf gemischt wird

$T_{AB}$ : Temperatur des Anschlussblocks  
 $T_{TL}$ : Temperatur der Transferleitung  
 $T_S$ : Temperatur der Sicherheitsabschaltung

Durch Anlegen von Tangenten an die Basislinie und den Wendepunkt in der Stufe des Massesignals wird die extrapolierte Onset-Temperatur bestimmt. Sie gilt als Startwert der Reaktion.

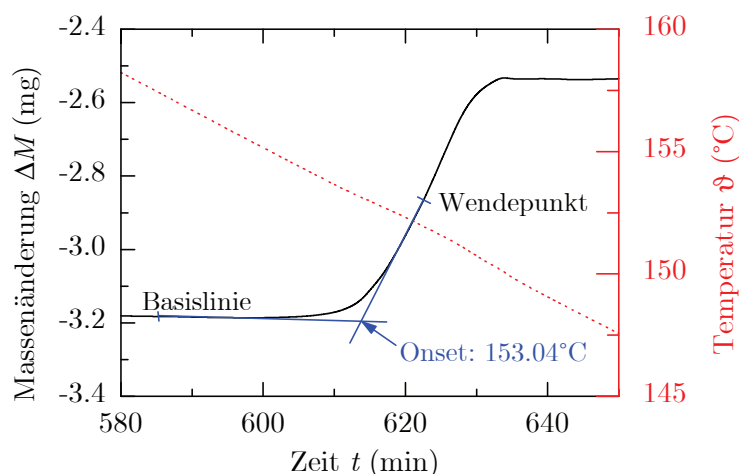


Abbildung A.1: Bestimmung der extrapolierten Onset-Temperatur.

### A.3 Röntgenbeugungsmessung

Mit Hilfe der XRD-Apparatur D8 Discover der Firma BRUKER AXS GmbH können durch die charakteristischen Beugungswinkel des Röntgenstrahls Informationen über die Kristallstruktur von Verbindungen gewonnen werden. Dabei findet die Messung bei Raumtemperatur in einer Kunststoffhaube aus PEEK (Anton Paar, DHS 900) unter Argon-Schutzatmosphäre statt. Es handelt sich um eine In-Situ-Messung nach der Bragg-Bretano-Konfiguration, wobei standardmäßig 4 Frames ab einem Winkel von  $14^\circ$  bei 180 s/Frame gemessen werden.

Die Beugungswinkel der  $\text{CaCl}_2$ -Verbindung, die 0.3 mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol  $\text{CaCl}_2$  enthält, werden vergleichend mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus Literaturdaten ausgewertet. Abb. A.2 zeigt die Intensität über den zweifachen Beugungswinkel  $\theta$ . Anhand der charakteristischen Peaks für die anderen beiden Verbindungen

(blaue und rote Striche) ist ersichtlich, dass der Kristall dem des Dihydrats sehr ähnelt. Lediglich die Peaks bei geringen  $2\theta$ , die Wasser zugeordnet werden können, zeigen keine bzw. geringere Intensitäten. Die blaue Kurve zeigt den anhand der Dihydrat-Kristalldaten bestimmten, simulierten Intensitätsverlauf.

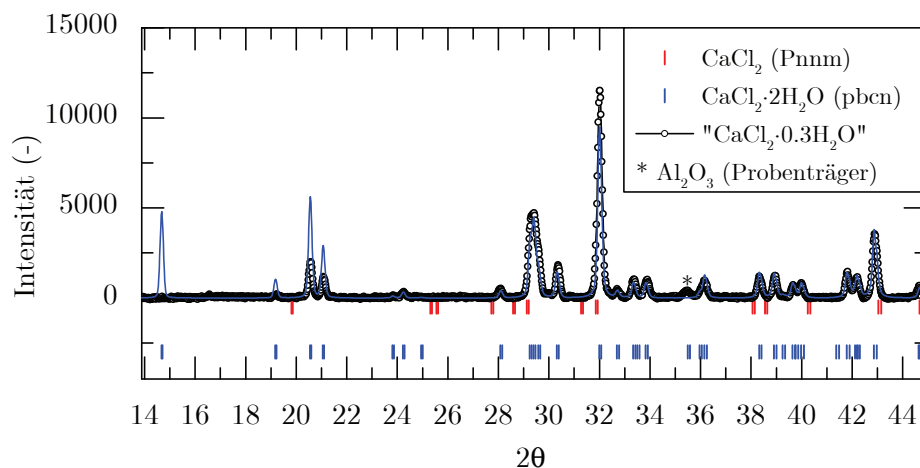


Abbildung A.2: Röntgenbeugungsmessung der Verbindung „ $\text{CaCl}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ “.

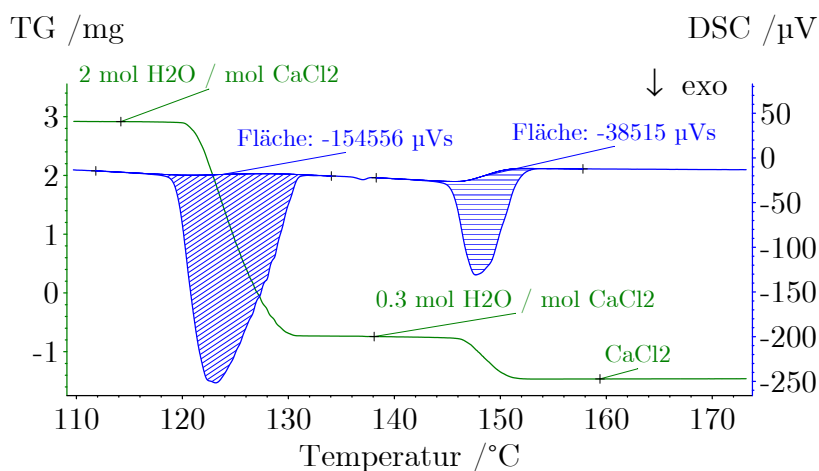


Abbildung A.3: DSC-Signal, Massenänderung und Temperaturverlauf einer dynamischen Hydratationsmessung bei einem Wasserdampfpartialdruck von 18.91 kPa und einer Kühlrate von  $-0.69 \text{ K min}^{-1}$ .



## A.4 Reaktionsenthalpie

Die markierten Flächen in Abb. A.3 sind proportional zur frei werdenden Enthalpie. Somit kann aus dem Verhältnis der Flächen das Verhältnis der Reaktionsenthalpien der Einzelstufen bestimmt werden.

## A.5 Fehlerrechnung

### A.5.1 Wasserdampfpartialdruck und Reaktionsumsatz

Die Messunsicherheiten an der Thermoanalyse sind in Tabelle A.3 zusammengefasst.

Tabelle A.3: Messunsicherheiten bei der thermogravimetrischen Analyse

Größe		Messunsicherheit
Temperatur	$\Phi_T$	$\pm 1 \text{ K}$
Volumenstrom Stickstoff	$\Phi_{\dot{V}_{\text{N}_2}}$	$\pm 1 \text{ N-mL min}^{-1}$
Masse (Thermowaage)	$\Phi_{\text{TGA}}$	$\pm 0.1 \mu\text{g}$
Druck	$\Phi_p$	$\pm 0.1 \text{ kPa}$
Massenstrom	$\Phi_{\dot{M}_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\pm 0.01 \text{ g h}^{-1}$
Masse (Laborwaage)	$\Phi_{\text{Waage}}$	$\pm 1 \mu\text{g}$

Der Wasserdampfpartialdruck wird nach dem Raoultischen Gesetz<sup>1</sup>

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \bar{y} \cdot p \quad (\text{A.1})$$

bestimmt, wobei der Molanteil  $\bar{y}$  nach

$$\bar{y} = \frac{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{N}_{\text{N}_2}} \quad (\text{A.2})$$

berechnet wird. Damit ergibt sich der Messfehler des Wasserdampfpartialdrucks mit

$$\Phi_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \left| \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}} \right| \cdot \Phi_{\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}} + \left| \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \dot{N}_{\text{N}_2}} \right| \cdot \Phi_{\dot{N}_{\text{N}_2}} + \left| \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial p} \right| \cdot \Phi_p. \quad (\text{A.3})$$

<sup>1</sup>François Marie Raoult, französischer Physiker und Chemiker, 1830 - 1901.

Daraus kann der Messfehler des Wasserdampfpartialdrucks zwischen  $\pm 0.3$  kPa und  $\pm 0.9$  kPa abgeschätzt werden. Der Umsatz wird aus der Massenänderung in der Thermowaage  $\Delta M$  wie folgt berechnet:

$$X = \frac{M_{\text{Start}} + \Delta M - M_{\text{Anhyd}}}{M_{\text{Anhyd}}}. \quad (\text{A.4})$$

Der Fehler in der Anhydratmasse  $M_{\text{Anhyd}}$  beträgt

$$\Phi_{M_{\text{Anhyd}}} = \left| \frac{\partial M_{\text{Anhyd}}}{\partial M_{\text{Start}}} \right| \cdot \Phi_{\text{Waage}} + \left| \frac{\partial M_{\text{Anhyd}}}{\partial \Delta M} \right| \cdot \Phi_{\text{TGA}} = \Phi_{\text{Waage}} + \Phi_{\text{TGA}}. \quad (\text{A.5})$$

Damit kann der gesamte Fehler nach

$$\Phi_{X,\text{TGA}} = \left| \frac{\partial X}{\partial M_{\text{Start}}} \right| \cdot \Phi_{\text{Waage}} + \left| \frac{\partial X}{\partial \Delta M} \right| \cdot \Phi_{\text{TGA}} + \left| \frac{\partial X}{\partial M_{\text{Anhyd}}} \right| \cdot \Phi_{M_{\text{Anhyd}}} \quad (\text{A.6})$$

berechnet werden. Hierfür ergibt sich ein Fehlerband für  $X$  von bis zu  $\pm 0.001$ .

### A.5.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wird mittels Laser-Flash-Messung nach Gl. 3.1 bestimmt. Die Messungenauigkeit der Temperaturleitfähigkeit  $a$  wird für die LFA herstellerseitig mit 2% angegeben. Dabei wird stets ein Mittelwert von drei Einzelmessungen verwendet. Die Dichte der Probe wird jeweils aus der Masse und dem Volumen ermittelt. Dabei weisen die Messgeräte die folgenden Ungenauigkeiten auf, wobei  $M$  die Masse,  $D$  den Durchmesser und  $z$  die Höhe der zylindrischen Probe beschreibt.

$$\Phi_M = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \quad (\text{A.7})$$

$$\Phi_D = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \quad (\text{A.8})$$

$$\Phi_z = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}. \quad (\text{A.9})$$

Da die Wärmekapazität der Literatur entnommen wird [48], kann hierfür keine Ungenauigkeit angenommen werden. Der Größtfehler für die Wärmeleitfähigkeit berechnet sich nach

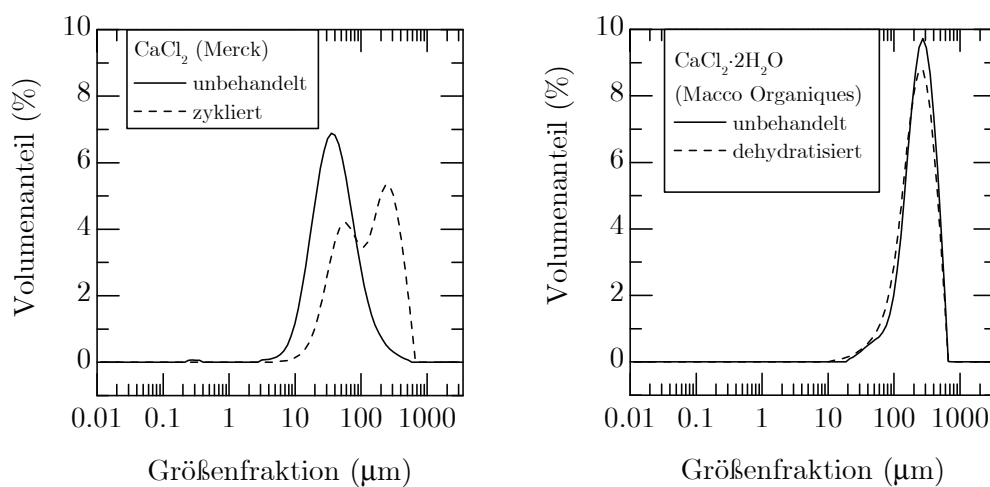
$$\Phi_\lambda = \left| \frac{\partial \lambda}{\partial a} \right| \cdot \Phi_a + \left| \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right| \cdot \Phi_\rho. \quad (\text{A.10})$$

Hierbei beträgt der Fehler in der Dichte

$$\Phi_\rho = \left| \frac{\partial \rho}{\partial m} \right| \cdot \Phi_m + \left| \frac{\partial \rho}{\partial D} \right| \cdot \Phi_D + \left| \frac{\partial \rho}{\partial z} \right| \cdot \Phi_z. \quad (\text{A.11})$$

Im untersuchten Messbereich ergeben sich damit für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit Fehler zwischen  $2 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $1 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

## A.6 Partikelgrößenverteilungen



(a) Calciumchlorid (Merck) in unbehandeltem und zyklisiertem Zustand.

(b) Calciumchlorid-Dihydrat (Macco Organiques) in unbehandeltem und dehydratisiertem Zustand.

Abbildung A.4: Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Stoffe ermittelt mit Laserbeugung (siehe Abschnitt 3.1.2).

## A.7 Onset-Temperaturen

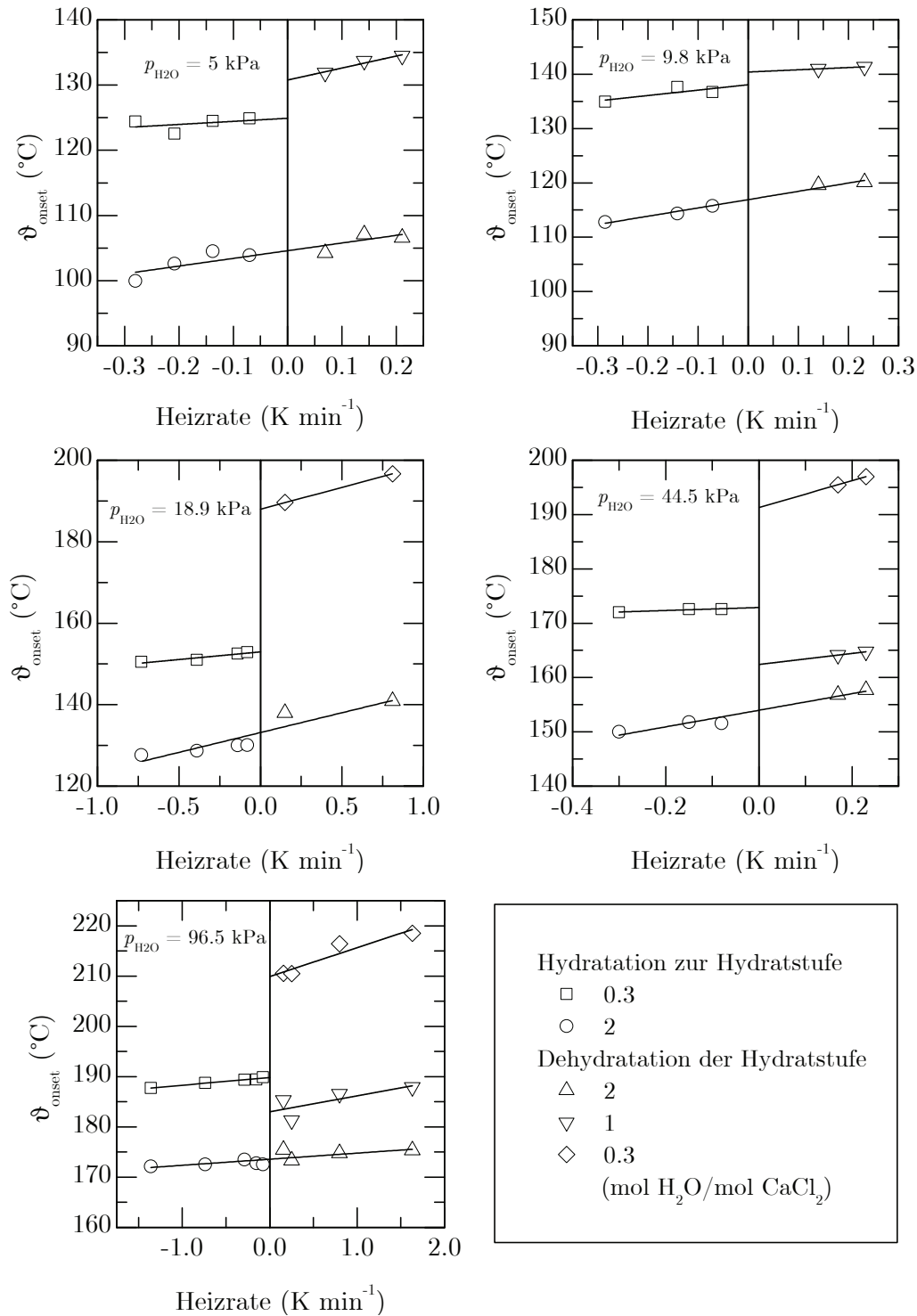


Abbildung A.5: Onset-Temperaturen der Einzelstufen der De- und Rehydratation von Calciumchlorid über der Kühl-/Heizrate, Daten nach [89].

## A.8 Reaktionsgeschwindigkeit

Die mathematische Beschreibung einiger Reaktionsmechanismen ist in Tab. A.4 zu finden.  $k(T) \cdot h(p, p_{\text{eq}})$  steht hierbei für die Terme, die die Temperaturabhängigkeit und die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate abbilden.

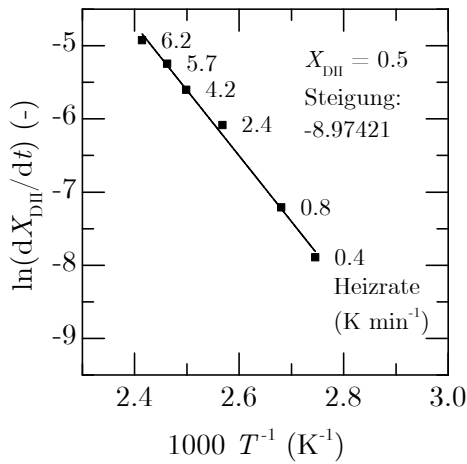
Tabelle A.4: Auswahl einiger Reaktionsmechanismen für Gas-Feststoff-Reaktionen [27]

Name	$f(X) = [k(T) \cdot h(p, p_{\text{eq}})]^{-1} \cdot dX/dt$
<b>Beschleunigender Umsatzverlauf</b>	
Pn Potenzgesetz	$n(X)^{(n-1)/n}$
<b>Sigmoidaler Umsatzverlauf</b>	
A2 Avrami-Erofeev	$2(X-1)(-\ln(1-X))^{1/2}$
A3 Avrami-Erofeev	$3(X-1)(-\ln(1-X))^{2/3}$
An Avrami-Erofeev	$2(X-1)(-\ln(1-X))^{(n-1)/n}$
<b>Verzögernder Umsatzverlauf</b>	
<i>Geometrische Modelle</i>	
R2 Schrumpfende Fläche	$2(1-X)^{1/2}$
R3 Schrumpfendes Volumen	$3(1-X)^{2/3}$
<i>Diffusionsmodelle</i>	
D1 Eindimensional	$1/2X^{-1}$
D2 Zweidimensional	$(-\ln(1-X))^{-1}$
D3 Dreidimensional	$3/2(1-X)^{2/3}(1-(1-X)^{1/3})^{-1}$
D4 Ginstling-Brounshtein	$3/2((1-X)^{-1/3} - 1)^{-1}$
<b>Modelle der Reaktionsordnung</b>	
F0 nullter Ordnung	1
F1 erster Ordnung	$1-X$
F2 nullter Ordnung	$(1-X)^2$
Fn n-ter Ordnung	$(1-X)^n$

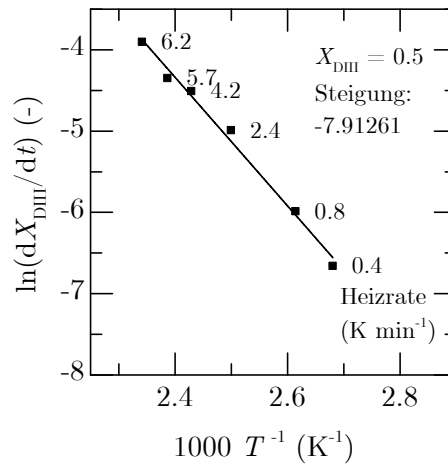
Ein Umsatzverlauf der sich beschleunigt, weist eine mit der Zeit steigende Reaktionsrate auf. Ein solcher Verlauf kann beispielsweise durch das Potenzgesetz abgebildet werden. Verläuft der Umsatz mit der Zeit s-förmig, überlagern sich verschiedene Effekte. Die Reaktionsrate nimmt mit der Zeit zunächst zu,

erreicht ein Maximum und nimmt zum vollständigen Umsatz hin wieder stetig ab. Solche sigmoidalen Umsatzverläufe können nach Avrami-Erofeev abgebildet werden (An-Modelle). Nimmt die Reaktionsrate stetig ab, so kann ein geometrisch oder durch Diffusion limitierter Mechanismus vorliegen (R- oder D-Modelle). Die Modelle der Reaktionsordnung (F) weisen ebenfalls einen sich verzögernden Umsatzverlauf auf.

### A.8.1 Parametrierung der Dehydratationsreaktion

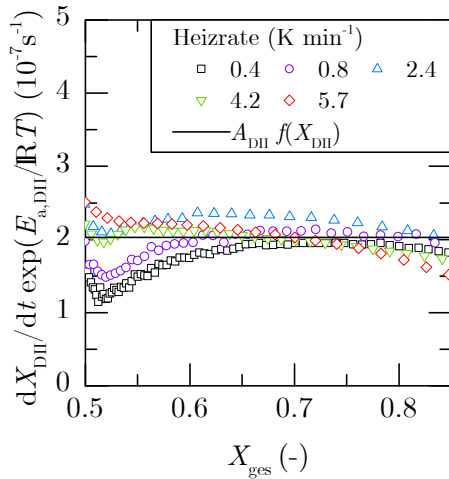


(a) Dehydration II.

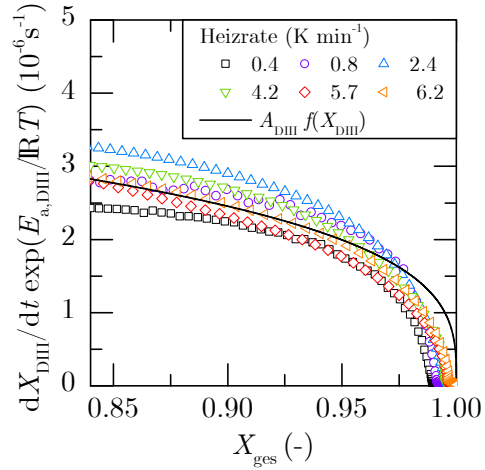


(b) Dehydration III.

Abbildung A.6: Arrheniusplot der Dehydratation.

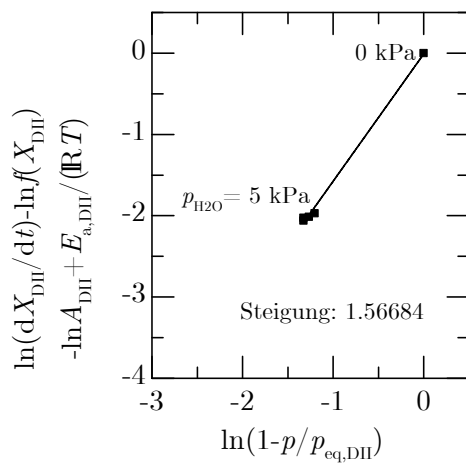


(c) Dehydration II.

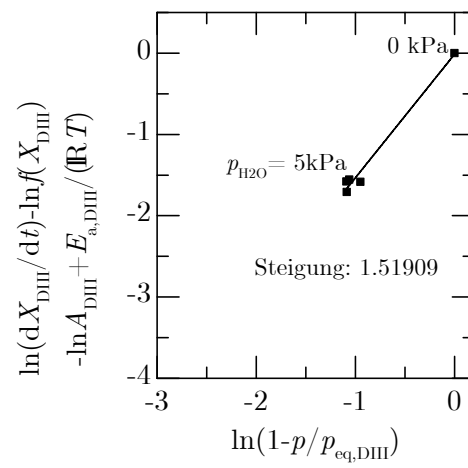


(d) Dehydration III.

Abbildung A.7: Bestimmung von  $f(X_i)$  für die Dehydratation.



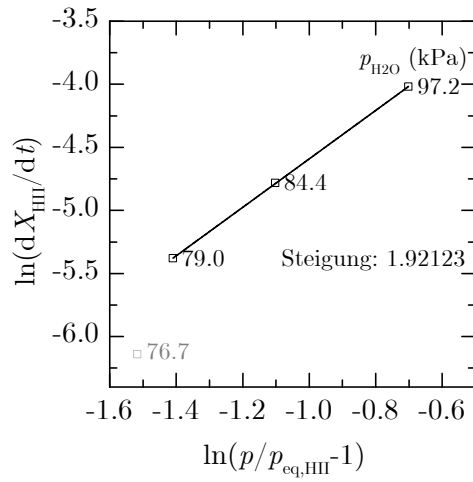
(a) Dehydration II.



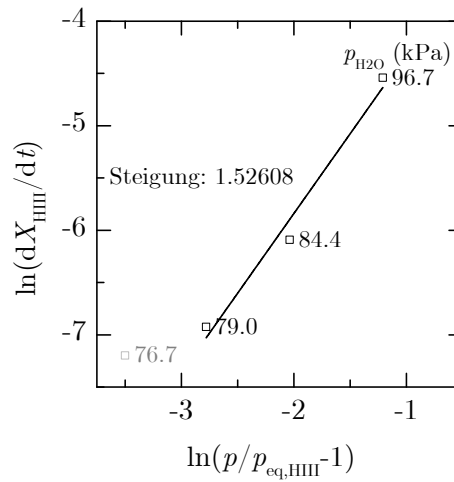
(b) Dehydration III.

Abbildung A.8: Bestimmung des Drucktermexponenten für die Dehydratation.

### A.8.2 Parametrierung der Hydratationsreaktion

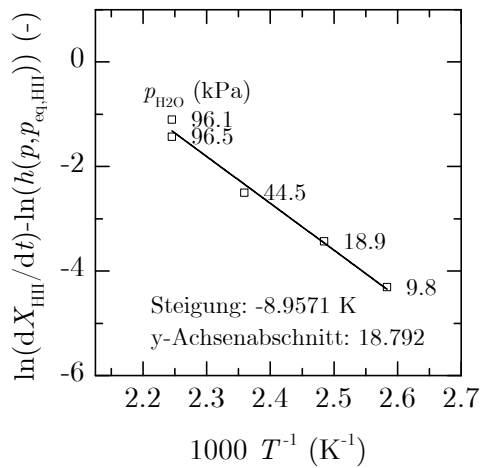


(a) Hydratation II.

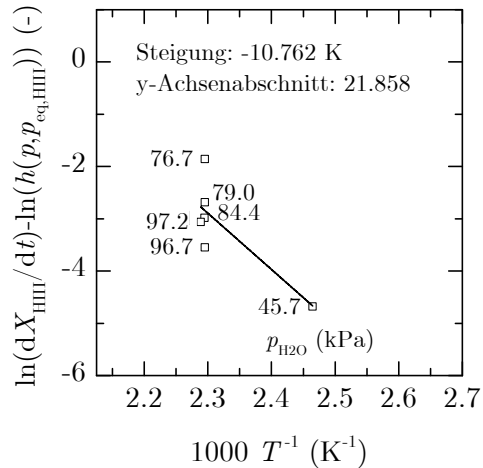


(b) Hydratation III.

Abbildung A.9: Bestimmung des Drucktermexponenten für die Hydratation.



(c) Hydratation II.



(d) Hydratation III.

Abbildung A.10: Arrheniusplot für die Hydratation.



## Anhang B

### Zum Laborteststand

#### B.1 Messunsicherheiten

##### B.1.1 Temperaturmessung

Die Messunsicherheit bei der Temperaturmessung setzt sich zusammen aus der Grundtoleranz der Thermoelemente Typ K ( $\Phi_{T,0} = \pm 1.5 \text{ K}$ ), der Vergleichsstellenungenauigkeit ( $\Phi_{T,\text{vgl}} = \pm 1 \text{ K}$ ) und dem Digitalisierungsfehler ( $\Phi_{T,d} = \pm 0.05 \text{ K}$ ). Damit beträgt die Gesamtmesswertunsicherheit der Temperatur  $\Phi_T = \pm 2.55 \text{ K}$ .

##### B.1.2 Druckmessung

Nach Herstellerangaben beträgt das Fehlerband der Drucktransmitter 0.2 % des maximalen Messwerts (200 kPa). Damit kann von einer Grundtoleranz von  $\Phi_{p,0} = \pm 0.4 \text{ kPa}$  ausgegangen werden. Die Drucktransmitter geben ein analoges Signal von 4-20 mA aus, das in der Strommessung zu 0.7 % genau bestimmt wird. Damit beträgt

$$\Phi_{p,a} = \pm 0.007 \frac{4 \text{ mA} + 0.08 \text{ mA/kPa} \cdot p/\text{kPa}}{0.08 \text{ mA/kPa}} = \pm 0.007 (50 \text{ kPa} + p/\text{kPa}) \quad (\text{B.1})$$

was einem Maximalwert von  $\pm 1.75 \text{ kPa}$  entspricht. Zusätzlich beträgt der Digitalisierungsfehler  $\Phi_{p,d} = \pm 0.05 \text{ kPa}$ . Insgesamt ist damit die Messunsicherheit des Drucks  $\Phi_p = \pm (0.8 \text{ kPa} + 0.007 p/\text{kPa})$ .

### B.1.3 Füllstandsmessung

In einem an den Verdampfer/Kondensator angebauten Bypass wird der Wasserfüllstand mithilfe einer Mikrowellensonde bestimmt. Die Messunsicherheit wird seitens des Herstellers mit  $\pm 3 \text{ mm}$  angegeben, ein Wert der jedoch je nach Einbausituation deutlich kleiner ausfallen kann. Gleicht man den Füllstand mit einem Steigrohr ab, so kann eine maximale Abweichung von  $\Phi_{F,0} = \pm 1 \text{ mm}$  verzeichnet werden. Mit dem Digitalisierungsfehler von  $\pm 0.5 \text{ mm}$  ergibt sich eine Messwertunsicherheit des Füllstands von  $\Phi_F = \pm 1.5 \text{ mm}$ .

### B.1.4 Massenstrommessung

Der Massenstrom des Thermoöls, das den Reaktor temperiert, wird manuell geregelt. Die Messung hierzu wird nach dem Kalibrierungsprotokoll des Herstellers in einem Fehlerband von  $0.015 \%$  durchgeführt, was im untersuchten Messbereich zu einer Grundtoleranz von  $\Phi_{\dot{M},0} = \pm 0.0012 \text{ kg/min}$  führt. Das analoge Eingangsmodul der Speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) weist eine Toleranz von bis zu  $\Phi_{\dot{M},a} = \pm 0.068 \text{ kg/min}$  auf. Hinzu kommt der Digitalisierungsfehler von  $\pm 0.0005 \text{ kg/min}$ , sodass sich eine Gesamtmesswertunsicherheit des Massenstroms von  $\Phi_{\dot{M}} = \pm 0.0697 \text{ kg/min}$  ergibt.

## B.2 Fehlerrechnung

### B.2.1 Umsatz

In den Reaktorexperimenten wird der Umsatz mit

$$X = \frac{\Delta z}{\Delta z_{\text{soll}}} \quad (\text{B.2})$$

berechnet. Dabei ist  $\Delta z$  die Füllstandsänderung zum Zeitpunkt der Messung und  $\Delta z_{\text{soll}}$  die erwartete Füllstandsänderung basierend auf der eingefüllten Calciumchlorid-Dihydrat-Masse  $M_{\text{Dihyd}}$ :

$$\Delta z_{\text{soll}} = \frac{M_{\text{Dihyd}} \cdot \overline{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot A \cdot \overline{M}_{\text{Dihyd}}}. \quad (\text{B.3})$$

Hierbei ist  $A$  die Wasseroberfläche im Kondensator/Verdampfer.  $\overline{M}_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\overline{M}_{\text{Dihyd}}$  stehen jeweils für die Molmassen von Wasser und Calciumchlorid-Dihydrat. Folglich ist der Größtfehler für die Umsatzbestimmung im Reaktor

$$\Phi_{X,R} = \left| \frac{\partial X}{\partial \Delta z} \right| \cdot \Phi_{\Delta z} + \left| \frac{\partial X}{\partial \Delta z_{\text{soll}}} \right| \cdot \Phi_{\Delta z_{\text{soll}}} \quad (\text{B.4})$$

mit  $\Phi_{\Delta z} = \Phi_F = \pm 1.5 \text{ mm}$  und

$$\Phi_{\Delta z_{\text{soll}}} = \left| \frac{\partial \Delta z_{\text{soll}}}{\partial M_{\text{Dihyd}}} \right| \cdot \Phi_M. \quad (\text{B.5})$$

Die Messungenauigkeit der Waage, die für das Befüllen des Reaktors verwendet wird, beträgt  $\Phi_M = \pm 1 \text{ g}$ . Für die hier relevanten Dihydrat-Mengen ergibt sich ein Fehlerband für den Reaktorumsatz von  $\Phi_{X,R} = \pm 0.02$ .

### B.2.2 Leistung

Der Wärmestrom, der aus dem Reaktor aus- oder in den Reaktor eingekoppelt wird, berechnet sich nach Gl. 7.1. Hierbei ist die Ungenauigkeit für die Massenstrommessung in Abschnitt B.1.4 angegeben. Da die Thermoelemente für den Ölein- und -austritt einen Differenzabgleich erfahren haben, kann die Ungenauigkeit der Temperaturdifferenz  $\Phi_{\Delta T} = \pm 1 \text{ K}$  angenommen werden. Die Wärmekapazität ist aus den Herstellerangaben des Thermoöls entnommen und wird als nicht fehlerbehaftet angenommen. Damit ist der Größtfehler der Leistungsbestimmung

$$\Phi_{\dot{Q}} = \left| \frac{\partial \dot{Q}}{\partial \dot{M}_{\text{WTF}}} \right| \cdot \Phi_{\dot{M}_{\text{WTF}}} \quad (\text{B.6})$$

Für die in den Experimenten eingestellten Bedingungen lässt sich der Wärmestrom mit einem Fehler zwischen  $\Phi_{\dot{Q}} = \pm 77 \text{ W}$  und  $\pm 101 \text{ W}$  angeben.



## Anhang C

### Zu den Modellparametern

#### C.1 Wärmekapazität des Speichermaterials

Für die Modellierung der Wärmekapazität des Materials werden Daten aus der Literatur verwendet [48]. Bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit der Feststoffschüttung mit der Hot-Disk-Methode wird auch die Wärmekapazität bestimmt. Diese liegt in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten (Abb. C.1).

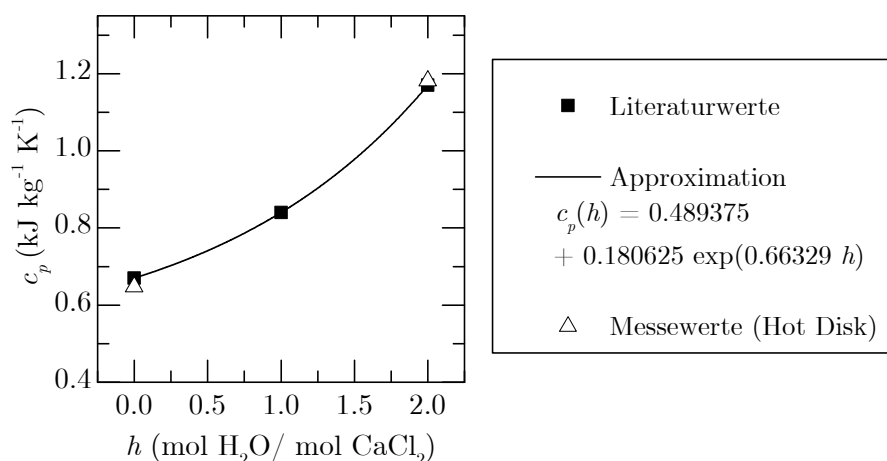


Abbildung C.1: Wärmekapazität von Calciumchlorid über die Hydratstufe, Literaturdaten wurden [48] entnommen.

## C.2 Effektive Wärmeleitfähigkeit

Zehner, Bauer und Schlünder modellieren die effektive Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung ausgehend von einer Einheitszelle, die zwei gegenüberliegende Partikelhälften beinhaltet [9, 100]. Unter Vernachlässigung der Wärmestrahlung ergibt sich das Verhältnis aus der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung  $\lambda_{\text{eff}}$  und der Wärmeleitfähigkeit des Gases  $\lambda_G$  nach Gl. C.1:

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_g} = (1 - \sqrt{1 - \epsilon})\epsilon(\epsilon - 1 + k_G^{-1})^{-1} + \sqrt{1 - \epsilon}[\varphi k_p + (1 - \varphi)k_c]. \quad (\text{C.1})$$

Hierbei berücksichtigt  $k_G$  den Smoluchowski-Effekt mittels der modifizierten freien Weglänge  $l$ :

$$k_G = \frac{\lambda_{\text{eff},g}}{\lambda_g} = \left[1 + \frac{l}{d}\right]^{-1} \quad (\text{C.2})$$

$$l = 2 \frac{2 - \gamma}{\gamma} \sqrt{\frac{2\pi \mathbb{R} T}{\overline{M}_g}} \frac{\lambda_g}{p(2c_{p,g} - \mathbb{R}/\overline{M}_g)}. \quad (\text{C.3})$$

Der Akkommodationskoeffizient berechnet sich nach

$$\log\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = 0,6 - \frac{1000\text{K}/T + 1}{C}, \quad (\text{C.4})$$

wobei die Größe  $C$  von der Gasart abhängt. Weitere für die Gleichung C.1 benötigte Größen werden nach den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$k_c = \frac{2}{N} \left\{ \frac{B(k_p - 1)}{N^2 k_G k_p} \ln\left(\frac{k_p}{B[k_G + (1 - k_G)k_p]}\right) - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N k_G} \right\} \quad (\text{C.5})$$

$$N = \frac{1}{k_G} \left(1 - \frac{B k_G}{k_p}\right) - B \left(\frac{1}{k_G} - 1\right) \quad (\text{C.6})$$

$$B = C_f \left[\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}\right]^{10/9}. \quad (\text{C.7})$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter für das Modell sind in Tab. C.1 dargestellt. Die Stoffgrößen der Gase  $c_{p,g}$  und  $\lambda_g$  werden als Korrelationen dem VDI-Wärmeatlas [92] entnommen.

Tabelle C.1: Parameter für die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit der Schüttung in Wasserdampfatosphäre.

	Formelzeichen	Wert
Gasbezogene Konstante	$C$	3.6
Formfaktor Partikel	$C_f$	1.1
Charakteristische Weglänge	$d$	700 $\mu\text{m}$
Molmasse Gas	$\overline{M}_g$	18.015 $\text{g mol}^{-1}$
Porosität	$\epsilon$	0.46
Abflachungskoeffizient	$\varphi$	0.0077
Partikelwärmeleitfähigkeit	$\lambda_p$	1.1 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

### C.3 Wärmeübergangskoeffizient

Die Berechnungen des Wärmeübergangskoeffizienten im Mantelraum des Wärmeübertragers werden nach Bell [10], Gnielinski und Gaddis [31], wie im VDI-Wärmeatlas [92] Gh1 beschrieben, durchgeführt. Dabei wird der Wärmeübergangskoeffizient für den Außenraum des Rohrbündelwärmeübertragers mit der Nußelt-Zahl eines querangeströmten Einzelrohrs  $\text{Nu}_1$  und entsprechenden Korrekturfaktoren berechnet

$$\text{Nu} = \frac{\alpha l_c}{\lambda} \quad (\text{C.8})$$

$$\text{Nu} = f_A \cdot f_W \cdot \text{Nu}_1 \quad (\text{C.9})$$

$$\text{Nu}_1 = 0.3 + \sqrt{\text{Nu}_{1,\text{lam}}^2 + \text{Nu}_{1,\text{turb}}^2} \quad (\text{C.10})$$

$$\text{Nu}_{1,\text{lam}} = 0.664 \sqrt{\text{Re}} \sqrt[3]{\text{Pr}} \quad (\text{C.11})$$

$$\text{Nu}_{1,\text{turb}} = \frac{0.037 \text{Re}^{0.8} \text{Pr}}{1 + 2.443 \text{Re}^{-0.1} (\text{Pr}^{2/3} - 1)}. \quad (\text{C.12})$$

Dabei sind die dimensionslosen Kennzahlen

$$\text{Re} = \frac{w l_c}{\Psi_\nu}, \quad \text{Pr} = \frac{\nu c_p \rho}{\lambda} \quad (\text{C.13})$$

und die Strömungsgeschwindigkeit des Wärmeträgerfluids  $w = \frac{\dot{V}}{D_i \cdot S}$ . Die verwendeten Stoffgrößen beziehen sich auf das Wärmeträgerfluid (Petro-Canada Purity\* FG - Heat Transfer Fluid) und wurden dem Stoffdatenblatt des Her-

stellers entnommen. Sie wurden durch die Funktionen in Tab. C.2 im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 300 °C approximiert.

Tabelle C.2: Stoffgrößen des Wärmeträgerfluids.

Stoffgröße	Näherungsfunktion	Werte
Kinematische Viskosität ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$\nu = C_1 + C_2 \cdot C_3^{\vartheta/^\circ\text{C}}$	$C_1 = 24.022$
		$C_2 = 89.91$
		$C_3 = 0.99082$
Wärmekapazität ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$c_p = C_4 + C_5 \cdot \vartheta/^\circ\text{C}$	$C_4 = 1716.4$
		$C_5 = 3.9294$
Wärmeleitfähigkeit ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\lambda = C_6 + C_7 \cdot \vartheta/^\circ\text{C}$	$C_6 = 0.13855$
		$C_7 = -5.69 \cdot 10^{-5}$
Dichte ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$\rho = C_8 + C_9 \cdot \vartheta/^\circ\text{C}$	$C_8 = 871.48$
		$C_9 = -0.73092$

Für den in dieser Arbeit verwendeten Wärmeübertrager (vgl. Abb. C.2) sind die relevanten Berechnungsgrößen in Tab. C.3 zusammengefasst.



Tabelle C.3: Kenngrößen des Wärmeübertragers nach [92].

	Formelzeichen	Wert
Innendurchmesser des Mantels	$D_i$	100 mm
Außendurchmesser der Rohre	$d_a$	12 mm
Durchmesser Bohrung Umlenkblech	$d_B$	13 mm
Höhe des Blechausschnitts	$h_F$	25.3 mm
Außendurchmesser der Umlenkbleche	$D_B$	99.6 mm
Abstand der Umlenkbleche	$S$	100 mm
Rohrabstand quer zur Strömung	$s_q$	27 mm
Rohrabstand längs zur Strömung	$s_l$	7.75 mm
Abstand Rohrbündel - Mantel	$e_a$	2.89 mm
Rohranzahl	$n_{\text{Ro,ges}}$	31
Rohranzahl im Blechausschnitt	$n_{\text{Ro,F}}$	12
Anzahl der Hauptwiderstände	$n_w$	6
Anzahl der Umlenkbleche	$n_B$	3
Charakteristische Länge	$l_c = \frac{\pi}{2} d_a$	18.85 mm
Querteilungsverhältnis	$a = \frac{s_q}{d_a}$	2.25
Längsteilungsverhältnis	$b = \frac{s_l}{d_a}$	0.65
Rohrabstand	$e_m = \sqrt{\left(\frac{s_q}{2}\right)^2 + s_l^2} - d_a$	3.57 mm
Summe der kürzesten Verbindungs- strecken zwischen den Rohren	$l_e = 2e_a + 6e_m$	27.18 mm
Hohlraumanteil	$\Psi = 1 - \frac{\pi}{4ab}$	0.46
Zentrierwinkel Blechausschnittssehne	$\gamma_F$	121.06 °
Rohranordnungsfaktor	$f_A = 1 + \frac{2}{3b}$	2.03
Geometriefaktor	$f_G$	0.9997
Leckströmungsfaktor	$f_L$	0.8393
Bypassströmungsfaktor	$f_B$	1
Korrekturfaktor	$f_W = f_G \cdot f_L \cdot f_B$	0.839



## Literaturverzeichnis

- [1] ACEM, Z. : *Nouveaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température: De l'élaboration au développement de méthodes de caractérisation thermique de matériaux conducteurs orthotropes*, Université Sciences et Technologies-Bordeaux, Diss., 2007
- [2] ARISTOV, Y. ; RESTUCCIA, G. ; CACCIOLA, G. ; PARMON, V. : A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems. In: *Applied Thermal Engineering* 22 (2002), Febr., Nr. 2, S. 191–204. – ISSN 13594311
- [3] ARISTOV, Y. ; RESTUCCIA, G. ; TOKAREV, M. ; BUERGER, H. D. ; FRENI, A. : Selective water sorbents for multiple applications. 11. CaCl<sub>2</sub> confined to expanded vermiculite. In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 71 (2000), Nr. 2, S. 377–384
- [4] ATKINS, P. W. ; PAULA, J. de: *Physikalische Chemie*. 4. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006
- [5] BAEHR, H. ; K., S. : *Wärme- und Stoffübertragung*. 6., neu be. Berlin : Springer, 2008
- [6] BAKHUIS ROOZEBOOM, H. : Experimentelle und theoretische Studien über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen von Wasser mit Salzen, besonders mit dem Chlorcalcium. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4 (1889), S. 31–65
- [7] BAKKEN, K. : System Tepidus, high capacity thermochemical storage / heat pump. In: *International Conference on Energy Storage*. Brighton, UK, 1981

- [8] BARIN, I. : *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993
- [9] BAUER, R. ; SCHLÜNDER, E. U.: Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part II. Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow. In: *International Chemical Engineering* 18 (1978), S. 189/204
- [10] BELL, K. J.: Final report of the cooperative research program on shell and tube heat exchangers. In: *University of Delaware, Engineering Experimental Station* (1963), Nr. Newark, Delaware
- [11] BERTSCH, F. ; METTE, B. ; ASENBECK, S. ; KERSKES, H. ; MÜLLER-STEINHAGEN, H. : Low temperature chemical heat storage - an investigation of hydration reactions. In: *EFFSTOCK 11th International Conference on Energy Storage*. Stockholm, 2009
- [12] BINNEWIES, M. ; M., J. ; G., R.-C. : *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2004
- [13] BOER, R. D. ; HAIJE, W. G. ; VELDHUIS, J. B. J.: Determination of structural, thermodynamic and phase properties in the Na<sub>2</sub>S - H<sub>2</sub>O system for application in a chemical heat pump. In: *Thermochimica Acta* 395 (2002), S. 3–19
- [14] BSH-GROUP: *Supereffizienz-Portfolio 2011*. <http://www.bsh-group.de/>. Version: 2011
- [15] CACCIOLA, G. ; ANIKEEV, V. ; RECUPERO, V. ; KIRILLOV, V. ; PARMON, V. : Chemical heat pump using heat of reversible catalytic reactions. In: *International Journal of Energy Research* 11 (1987), Okt., Nr. 4, S. 519–529. – ISSN 0363907X
- [16] CARRILLO, A. J. ; MOYA, J. ; BAYÓN, A. ; AL., E. : Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 123 (2014), Apr., S. 47–57. – ISSN 09270248

- 
- [17] CHUNG, Y. ; KIM, B.-J. ; YEO, Y.-K. ; SONG, H. K.: Optimal design of a chemical heat pump using the 2-propanol/acetone/hydrogen system. In: *Energy* 22 (1997), Mai, Nr. 5, S. 525–536. – ISSN 03605442
- [18] COLLINS, E. M. ; MENZIES, A. W. C.: A comparative method for measuring aqueous vapor and dissociation pressures with some of its applications. In: *The Journal of Physical Chemistry* 40 (1935), Jan., Nr. 3, S. 379–397. – ISSN 0092–7325
- [19] COT-GORES, J. ; CASTELL, A. ; CABEZA, L. F.: Thermochemical energy storage and conversion: A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Sept., Nr. 7, S. 5207–5224. – ISSN 13640321
- [20] DOW CHEMICAL COMPANY: *Calcium Chloride Handbook - Forschungsbericht*. 2003
- [21] DREISSIGACKER, V. ; MÜLLER-STEINHAGEN, H. ; ZUNFT, S. : Thermo-mechanical analysis of packed beds for large-scale storage of high temperature heat. In: *Heat and Mass Transfer* 46 (2010), Sept., Nr. 10, S. 1199–1207. – ISSN 0947–7411
- [22] ECKHARD REBHAN: *Energiehandbuch: Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie*. Springer, 2002
- [23] ESSEN, M. van ; COT GORES, J. ; BLEIJENDAAL, L. P. J. ; ZONDAG, H. A. ; SCHUITEMA, R. ; HELDEN, W. G. J.: Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage. In: *EFFSTOCK 11th International Conference on Energy Storage*. Goteborg, Sweden, 2009
- [24] ESSEN, V. M. ; ZONDAG, H. a. ; GORES, J. C. ; BLEIJENDAAL, L. P. ; BAKKER, M. ; SCHUITEMA, R. ; HELDEN, W. G. ; HE, Z. ; RINDT, C. C.: Characterization of MgSO<sub>4</sub> hydrate for thermochemical seasonal heat storage. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 131 (2009), Nr. 4. – ISSN 01996231
- [25] FARID, M. M. ; KHUDHAIR, A. M. ; RAZACK, S. A. ; AL-HALLAJ, S. : A review on phase change energy storage: materials and applications.

- In: *Energy Conversion and Management* 45 (2004), Jun., Nr. 9-10, S. 1597–1615. – ISSN 01968904
- [26] FRIEDMAN, H. L.: Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 6 (1964), Nr. 1, S. 183–195
- [27] GALWEY, A. ; BROWN, M. : *Thermal Decomposition of Ionic Solids*. 1st. Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1999
- [28] GARG, H. ; MULLICK, S. ; BHARGAVA, A. : *Solar Thermal Energy Storage*. D. Reidel Publishing Company, 1985
- [29] GIL, A. ; MEDRANO, M. ; MARTORELL, I. ; LÁZARO, A. ; DOLADO, P. ; ZALBA, B. ; CABEZA, L. F.: State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), Jan., Nr. 1, S. 31–55. – ISSN 13640321
- [30] GMELIN: Calcium. In: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* Bd. 8. Verlag Chemie GmbH, 1957
- [31] GNIELINSKI, V. ; GADDIS, E. : Berechnung des mittleren Wärmeübergangskoeffizienten im Außenraum von Rohrbündel-Wärmetauschern mit Umlenkblechen. In: *Verfahrenstechnik* 12 (1978), Nr. 4, S. 211
- [32] GOLLSCH, M. ; MOLEND, M. ; LINDER, M. : Gastransport in thermochemischen Speichermaterialien. In: *ProcessNet, Jahrestreffen der Fachgruppen Trocknungstechnik und Wärme- und Stoffübertragung*. Magdeburg, 2015
- [33] GTT-TECHNOLOGIES: *factsage 6.4*. [www.factsage.com](http://www.factsage.com)
- [34] GÜNSCH, R. : *Untersuchung und Weiterentwicklung eines Festbettreaktors zur thermochemischen Energiespeicherung*, Technische Universität Berlin, Bachelorarbeit, 2013. – 53 S.
- [35] HAAR, K. ; GALLAGHER, J. ; KELL, G. ; GRIGULL (Hrsg.): *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln*. Berlin : Springer, 1988

- 
- [36] HAINES, P. : *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2002
- [37] HAUER, A. : Evaluation of adsorbent materials for heat pump and thermal energy storage applications in open systems. In: *Adsorption* 13 (2007), Sept., Nr. 3-4, S. 399–405. – ISSN 0929–5607
- [38] HEBECKER, D. : Wärmetransformation. In: FRATZSCHER, W. (Hrsg.) ; STEPHAN, K. (Hrsg.): *Abfallenergienutzung : technische, wirtschaftliche und soziale Aspekte (Forschungsberichte / Interdisziplinäre Arbeitsgruppen, Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften)*. Berlin, 1995, S. 61–81
- [39] HEMMINGER, W. ; CAMMENGA, H. : *Methoden der thermischen Analyse*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1989
- [40] HUANG, Q.-Z. ; LU, G.-M. ; WANG, J. ; YU, J.-G. : Mechanism and kinetics of thermal decomposition of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 41 (2010), Nr. 5, S. 1059–1066
- [41] HUXABLE, D. ; POOLE, D. : Thermal energy storage by the sulfuric acid-water system. In: *Sharing the Sun, Solar Technology in the Seventies, Proceedings of the Joint Conference*, 1976, S. 178–191
- [42] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *Gestis-Stoffdatenbank*. <http://gestis.itrust.de>. Version: 2013
- [43] JÄNCHEN, J. ; ACKERMANN, D. ; STACH, H. ; BRÖSICKE, W. : Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat. In: *Solar Energy* 76 (2004), Nr. 1-3, S. 339–344
- [44] JENSEN, A. T. ; LANNUNG, A. : Untersuchungen über Calciumchlorid und dessen Monohydrat [i.e. Monohydrat]. In: *Matematisk-fysiske Meddelelser* 20, Nr. 15. Kobenhavn : Munksgaard, 1943

- [45] JOCKENHÖFER, J. H.: *Experimenelle und theoretische Untersuchungen eines Festbettreaktors zur thermochemischen Speicherung niederkalorischer Wärme*, RWTH-Aachen, Diplomarbeit, 2012. – 60 S.
- [46] KATO, Y. ; SEKIGUCHI, T. ; RYU, J. : Packed bed reactor demonstration of magnesium oxide/water chemical heat pump. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Thermal Energy Storage-Effstock*, 2009
- [47] KATO, Y. ; YAMASHITA, N. ; KOBAYASHI, K. ; YOSHUZAWA, Y. : Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump. In: *Applied Thermal Engineering* 16 (1996), Nr. I, S. 853–862
- [48] KEMP, R. ; KEEGAN, S. E.: Calcium Chloride. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, S. 1–8
- [49] KLINSODA, I. ; PIUMSOMBOON, P. : Isopropanol-acetone-hydrogen chemical heat pump: A demonstration unit. In: *Energy Conversion and Management* 48 (2007), Apr., Nr. 4, S. 1200–1207. – ISSN 01968904
- [50] KURAVI, S. ; TRAHAN, J. ; GOSWAMI, D. Y. ; RAHMAN, M. M. ; STEFANAKOS, E. K.: Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (2013), Aug., Nr. 4, S. 285–319. – ISSN 03601285
- [51] LAING, D. ; BAUER, T. ; BREIDENBACH, N. ; HACHMANN, B. ; JOHNSON, M. : Development of high temperature phase-change-material storages. In: *Applied Energy* 109 (2013), Sept., S. 497–504. – ISSN 03062619
- [52] LANNUNG, A. : Dampfdruckmessungen des Systems Calciumchlorid-Wasser. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 228 (1936), Jul., Nr. 1, S. 1–18. – ISSN 0863–1786
- [53] LANNUNG, A. : Dampfdruckmessungen des Systems Calciumchlorid-Wasser. In: *Matematisk-fysiske Meddelelser* 18, Nr10. 1940
- [54] LESCOEUR, M. H.: Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues. In: *Annales de chimie et de physique* 6 (1890), Nr. 19, S. 533–556



- 
- [55] LOZANO, G. A.: *Development of hydrogen storage systems using sodium alanate*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Diss., 2010
- [56] MACCO ORGANIQUES R.S.O.: *Herstellerangaben*. 2013
- [57] MARTIN, H. ; NILLES, M. : Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttungsrohren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 65 (1993), Dez., Nr. 12, S. 1468–1477. – ISSN 0009–286X
- [58] MAYER, J. R.: *Bemerkungen über das mechanische Aequivalent der Wärme*. Heilbronn : Verlag von Johann Ulrich Landherr, 1851
- [59] MEISINGSET, K. K. ; GRONVOLD, F. : Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 18 (1986), Nr. 2, S. 159–173
- [60] METTE, B. ; KERSKES, H. ; DRÜCK, H. : Concepts of long-term thermochemical energy storage for solar thermal applications - Selected examples. In: *Energy Procedia* 30 (2012), Jan., S. 321–330. – ISSN 18766102
- [61] MISSEN, R. ; MIMS, C. ; SAVILLE, B. : *Chemical reaction engineering and kinetics*. Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto : John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 575–577 S.
- [62] MOLEND, M. ; LINDER, M. ; BOUCHÉ, M. ; WÖRNER, A. : *Wärmeübertragungsvorrichtung und Verfahren zum Übertragen von Wärme*. 2011
- [63] MOLEND, M. ; STENGLER, J. ; LINDER, M. ; WÖRNER, A. : Reversible hydration behavior of  $\text{CaCl}_2$  at high  $\text{H}_2\text{O}$  partial pressures for thermochemical energy storage. In: *Thermochimica Acta* 560 (2013), März, S. 76–81. – ISSN 00406031
- [64] MOSTOFIZADEH, C. ; KULICK, C. : Use of a new type of heat transformer in process industry. In: *Applied Thermal Engineering* 18 (1998), Nr. 9-10, S. 857–874
- [65] NETZSCH GMBH & CO. HOLDING KG: *Herstellerangaben*. 2010

- [66] NILLES, M. : *Wärmeübertragung an der Wand durchströmter Schüttingsrohre*, Universität Karlsruhe, Diss., 1991
- [67] OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION (OXYCHEM): Calcium chloride: a guide to physical properties. – Forschungsbericht
- [68] ODENTHAL, C. ; STEINMANN, W.-D. ; LAING, M. E. u. D.: The Cell-Flux storage concept for cost reduction in parabolic trough solar thermal power plants. In: *Energy Procedia* 46 (2014), S. 142–151. – ISSN 18766102
- [69] OPEL, O. ; RAMMELBERG, H. U. ; GÉRARD, M. ; RUCK, W. : Thermochemical storage materials research-TGA/DSC-hydration studies. In: *Proceedings of the international conference for sustainable energy storage*, 2011
- [70] OUTOTEC: *HSC Chemistry 7*. <http://www.outotec.com/>
- [71] PEHNT, M. ; BÖDEKER, J. ; ARENS, M. ; JOCHEM, E. ; IDRISOVA, F. : Nutzung industrieller Abwärme - technisch-wirtschaftliche Potenziale und energiepolitische Umsetzung / ifeu - Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg. Heidelberg, Karlsruhe, 2010. – Forschungsbericht
- [72] PIJOLAT, M. ; FAVERGEON, L. ; SOUSTELLE, M. : From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$  rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid-gas reactions. In: *Thermochimica Acta* 525 (2011), Okt., Nr. 1-2, S. 93–102. – ISSN 00406031
- [73] PIJOLAT, M. ; VALDIVIESO, F. ; SOUSTELLE, M. : Experimental test to validate the rate equation ' $d\alpha/dt=kf(\alpha)$ ' used in the kinetic analysis of solid state reactions. In: *Thermochimica Acta* 439 (2005), Dez., Nr. 1-2, S. 86–93. – ISSN 00406031
- [74] PITZER, K. S. ; OAKES, C. S.: Thermodynamics of calcium chloride in concentrated aqueous solutions and in crystals. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 39.3 (1994), S. 553–559

- 
- [75] PITZER, K. S. ; SHI, Y. : Thermodynamics of calcium chloride in highly concentrated aqueous solution and in hydrated crystals. In: *Journal of Solution Chemistry* 22 (1993), Nr. 2, S. 99–105
- [76] POINTNER, H. ; STEINMANN, W. D. ; ECK, M. : PCMflux as a fully controllable dynamic latent heat storage system. In: *Eurotherm Seminar 99 - Advances in Thermal Energy Storage*. Lleida, 2014
- [77] PREVOST, M. ; BUGAREL, R. : Chemical heat pumps: System isopropanol-acetone-hydrogen. In: *Proceedings of the international conference on energy storage*, 1980, S. 95–110
- [78] REISER, A. ; BOGDANOVIC, B. ; SCHLICHTE, K. : The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000), Nr. 5, S. 425–430
- [79] RÖMPP: *Römpp Lexikon Chemie*. <http://www.roempp.com/prod3/>. Version: 2013
- [80] RON, M. : The normalized pressure dependence method for the evaluation of kinetic rates of metal hydride formation/decomposition. In: *Journal of Alloys and Compounds* 283 (1999), Febr., Nr. 1-2, S. 178–191. – ISSN 09258388
- [81] SCHAUBE, F. : *Untersuchungen zur Nutzung des CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-Reaktionssystems für die thermochemische Wärmespeicherung*. Dissertation Universität Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 2013
- [82] SCHLÜNDER, E. : Heat transfer to packed and stirred beds from the surface of immersed bodies. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 18 (1984), Nr. 1, S. 31–53
- [83] SCHMIDT, M. ; ROSSKOPF, C. ; LINDER, M. ; WÖRNER, A. : High temperature thermochemical heat storage: operation modes of a 10 kW pilot reactor based on CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>. In: *Konferenzband. IRES 2013*. Berlin, 2013
- [84] SCHOSSIG, P. ; HENNING, H. M. ; RAICU, A. ; HAUSSMANN, T. : Mikroverkapselte Phasenwechselmaterialien in Wandverbundsystemen zur

- Komfortsteigerung und Energieeinsparung. In: *OTTI Energie Kolleg, Regensburg (Hrsg.): Zwölftes Symposium Thermische Solarenergie*. Stafelstein, 2002
- [85] SHARMA, A. ; TYAGI, V. ; CHEN, C. ; BUDDHI, D. : Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009), Febr., Nr. 2, S. 318–345. – ISSN 13640321
- [86] SIZMANN, R. : Thermochemische Energiespeicherung für Niedertemperatur-Wärmeversorgung. In: *Haus der Technik - Veröffentlichungen* 451 (1982), S. 45–51
- [87] SPOELSTRA, S. ; HAIJE, W. ; DIJKSTRA, J. : Techno-economic feasibility of high-temperature high-lift chemical heat pumps for upgrading industrial waste heat. In: *Applied Thermal Engineering* 22 (2002), Nr. 14, S. 1619–1630
- [88] STATISTISCHES BUNDESAMT: *Destatis*. [www.destatis.de](http://www.destatis.de). Version: 2012
- [89] STENGLER, J. : *Thermodynamische und kinetische Untersuchungen von Calciumchlorid zur thermochemischen Speicherung niederkalorischer Wärme*, Karlsruher Institut für Technologie, Studienarbeit, 2011
- [90] STEPHAN, K. : Der Wärmetransformator - Grundlagen und Anwendungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 60 (1988), Mai, Nr. 5, S. 335–348. – ISSN 0009–286X
- [91] STEPHAN, P. ; SCHABER, K. ; STEPHAN, K. ; MAYINGER, F. : *Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktoren*. 15. Springer Berlin / Heidelberg, 2010
- [92] VDI GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN: *VDI-Wärmeatlas*. 10., bearb. Berlin : Springer, 2006
- [93] VISSCHER, K. ; VELDHUIS, J. B. J.: Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building

- and renewable energy system. In: *Building Simulation*. Montreal, Canada : Ninth International Building Performance Simulation Association, 2005
- [94] VYAZOVKIN, S. ; BURNHAM, A. K. ; CRIADO, J. M. ; PEREZ-MAQUEDA, L. A. ; POPESCU, C. ; SBIRRAZZUOLI, N. : ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. In: *Thermochimica Acta* 520 (2011), S. 1–19
- [95] WAGMEN, D. D. ; EVANS, W. H.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11 (1982), Nr. 2
- [96] WEBER, R. ; DORER, V. : Long-term heat storage with NaOH. In: *Vacuum* 82 (2008), Nr. 7, S. 708–716
- [97] WILLERS, E. ; GROLL, M. : The two-stage metal hydride heat transformer. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 24 (1999), März, Nr. 2-3, S. 269–276. – ISSN 03603199
- [98] WONG, B. ; BROWN, L. ; SCHAUBE, F. ; TAMME, R. ; SATTLER, C. : Oxide based thermochemical heat storage. In: *Proceedings of the 16th Solar PACES Conference*. Perpignan, Frankreich, 2010
- [99] WONGSUWAN, W. ; KUMAR, S. ; NEVEU, P. ; MEUNIER, F. : A review of chemical heat pump technology and applications. In: *Applied Thermal Engineering* 21 (2001), Okt., Nr. 15, S. 1489–1519. – ISSN 13594311
- [100] ZEHNER, P. ; SCHLÜNDER, E. U.: Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen. In: *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 44 (1972), Dez., Nr. 23, S. 1303–1308. – ISSN 0009–286X